ISSN : 2311-5459

7universum.com

UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

11(149)

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ



Уилкинсон 14 июля 1921, Йоркшир — 26 сентября Лондон) — английский химик-неорганик, лауреат Нобелевской премии по химии за 1973 год (совместно с Э. О. Фишером).

Член Лондонского королевского общества (1965), иностранный член Национальной академии наук США (1975)

Окончил (1941) Имперский колледж науки и технологии в Лондоне; работал в Англо-американо-канадском проекте по атомной энергии (1943—1946), Калифорнийском университете в группе Г.Сиборга (1946—1950) и Массачусетском технологическом институте (1950—1951); преподавал в Гарвардском университете (1951—1956); профессор (с 1956 года) Имперского колледжа науки и технологии в Лондоне.

В 1992 году подписал «Предупреждение человечеству».

Уилкинсон — один из основоположников химии металлоорганических соединений переходных металлов; им с сотрудниками установлено (1952) строение («сэндвичевое») ферроцена. Среди других работ особенно выделяется открытие «катализатора Уилкинсона» — комплексного соединения [(C6H5)3P]3RhCl, универсального катализатора гидрирования олефинов и ацетиленов, а также синтез гексаметилвольфрама и алкильных производных других переходных металлов.

105 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
14 июля 2026 г.

ДЖЕФРИ УИЛКИНСОН
1921-1996 гг.

АНГЛИЙСКИЙ ХИМИК-НЕОРГАНИК, ЛАУРЕАТ НОБЕЛЕВСКОЙ ПРЕМИИ ПО ХИМИИ

Г. МОСКВА

7universum.com
UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал

Издается ежемесячно с ноября 2013 года

Выпуск: 11(149)

Ноябрь 2026 г.

Новосибирск
2026

ББК 24+28
U55

Главный редактор журнала:
Кван Ольга Вилориевна – д-р биол. наук.

Редакционная коллегия:
Арестова Инесса Юрьевна – канд. биол. наук;
Аронбаев Сергей Дмитриевич – д-р хим. наук, проф.;
Баженова Ольга Прокопьевна – д-р биол. наук, проф.;
Гилёв Алексей Валерьевич – д-р биол. наук;
Даминова Шахло Шариповна – д-р хим. наук, проф.;
Жаркова Наталья Николаевна – д-р с.-х. наук, доц.;
Жуманиязов Максуд Жаббиевич – д-р техн. наук, проф.;
Кадырова Гульчехра Хакимовна – д-р биол. наук;
Комарова Людмила Николаевна – д-р биол. наук, проф.;
Кунавина Елена Александровна – канд. хим. наук, доц.;
Ларионов Максим Викторович – д-р биол. наук;
Радкевич Мария Викторовна – д-р техн. наук, проф.;
Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, проф.;
Севостьянова Ольга Игоревна – канд. биол. наук, доц.;
Скоркина Марина Юрьевна – д-р биол. наук, доц.;
Ткачева Татьяна Александровна – канд. хим. наук;
Шахова Валерия Николаевна – д-р биол. наук, доц.;
Шейда Елена Владимировна – д-р биол. наук;
Яковлев Иван Геннадиевич – канд. хим. наук.

U55 Universum: химия и биология : электронный научный журнал. — № 11(149). — Новосибирск : Изд-во «Юниверсум», 2026. — 400 с. — Текст : электронный. — URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/category/11149 (дата публикации: 07.11.2026).

ISSN 2311-5459
DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11
Учредитель и издатель: ООО «Юниверсум»
© ООО «Юниверсум», 2026 г.

Содержание

Статьи на русском языке

Химия

Неорганическая и аналитическая химия

Расчётные ориентиры импульсного электросинтеза гидроксикарбоксилатов серебра(I) 8
Вохидов Шермухаммад Мамадалиевич
Солиев Махаммаджон Исматуллаевич
Азизов Вохидхужа Зохид угли
Коххаров Мирзохид Хусанбоевич

Разработка сорбционно-спектроскопического способа определения иона Fe(III) с помощью иммобилизированного метилтимолового синего 13
Давронова Норнисо Фахриддин кизи
Сманова Зулайхо Асаналиевна

Разработка оптимальных условий иммобилизации реагента арсеназо III на полимерном волокнистом сорбенте 23
Имамова Диляйра Абдурахимовна
Шодиев Голиб Чориевич
Норматов Бекташ Рамазанович

Магнитное обогащение глауконитовой руды месторождения Чанги: распределение K_2O и Fe_2O_3 между продуктами сепарации 33
Мирсалимова Саодат Рахматжановна
Ортикова Сафие Саидмамбиевна
Турдиалиев Умид Мухтаралиевич
Орипова Зарнигор Маткулбек кизи

Получение клинкерных композиций на основе техногенных отходов 41
Отакузиев Акрамжон Адахамжонович
Оразимбетова Гулистан Жаксиликовна

Органическая химия

Синтез и реологические свойства карбамидоформальдегидного связующего, модифицированного крахмалом и карбоксиметилцеллюлозой 48
Жалилов Шерали Негбоевич
Кароматов Сардор Аминович
Нуриддинова Гулрой Амриддиновна
Рубидинов Шохрух Гайратжон угли

Механизм образования ядра гидрата в среде природного газа 59
Утемуратов Бердах Муратбаевич
Тураев Толиб Бозорович
Менглиев Шерзод Шойимович
Игамкулова Наргиса Абдувалиевна
Рахимов Хусниддин Нурбобоевич
Сапаров Бобур Жумабаевич
Жураев Шохрух

Физическая химия

Инфракрасно-спектроскопическая характеристика гидротермально синтезированного цеолита NaL 75
Бахронов Хаёт Нурович
Джуманов Анвар Алишерович
Собиржонова Сурайё Тохир кизи
Холмедов Хамид Махкамович
Ахмедова Нодира Аминджановна
Холиков Камолиддин Абдиганиевич

Гидротермальный синтез и физико-химическое исследование системы Ni-Co-P 83
Рашидова Камила Хамидовна
Тургунов Анвар Исроил угли
Мусакаева Сабина Ришатовна

Текстурные характеристики углеродных материалов, полученных из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиэтилена (ПЭ), при модификации окисленным графитом и порофором 96
Холиков Камолиддин Абдуганиевич
Асфандияров Маруфжон Мансур угли
Аманов Баходир Шарифович

Сольвотермальный синтез металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 и рентгенофазовый анализ его кристаллической структуры 107
Эргашев Ойбек Каримович
Уракбоев Бекзод Тоштемирович
Абдулхаев Толибжон Долимжонович
Ганиев Аброр Саттарович

Биоорганическая химия

Аминокислотный состав растения *Hypecoum parviflorum Kir. et Kar*, произрастающего в флоре Узбекистана 116
Нурматова Иродахон Усмановна
Гаппаров Абдулатиф Мамадалиевичвич
Нурматова Одинахон Шерзоджон кизи

Химия высокомолекулярных соединений и полимеры

Влияние коллагенсодержащей огнезащитной композиции на морфологию и рентгенодифракционные характеристики натуральной кожи 128
Исламова Дилфуза Азим кизи
Хакимова Мукаддас Шамурадовна
Кодиров ШахобиддинУрал угли
Рафиков Адхам Салимович
Мирзаев Нодир Бахадирович

Исследование оптимальных параметров получения ионообменного материала на основе полиэтилентерефталата, модифицированного полиэтиленимином 140
Исмаилов Ровшан Исраилович
Буриева Гулбиби Тожибой кизи

Гидроксипропилметилцеллюлоза и альгинат натрия как загустители при печати хлопчатобумажных материалов активными красителями 152
Набиева Ирода Абдусаматовна
Исхакова Диёра Шухрат кизи
Абдумажидов Анвар Абдумаликович

Биология

Биотехнологии и бионанотехнологии

Роль глюкозно-фруктозных сиропов в пищевой промышленности и анализ мирового рынка 165
Нуритдинова Арифа Нуриддин кизи
Мирзаолимова Мохизар Мухаматкарим кизи
Тухтабоева Юлдузхон Абдусаттаровна

Микробиология и вирусология

Микробиоценоз кожи молочных желез у женщин репродуктивного возраста, больных раком молочной железы 178
Эркинова Нозима Равшанжановна
Мухамедов Иламан Мухамедович

Экология и охрана окружающей среды

Изменение содержания органических и гумусовых веществ в органоминеральных удобрениях на основе осадков сточных вод 187
Амонова Наргиза Мухтаровна
Темиров Уктам Шавкатович
Жураев Илхом Икромович

Современное состояние исследований рода Cistanche Hoffmanns. et Link (Orobanchaceae): распространение, систематика и морфолого-экологические особенности 195
Бердимбетова Гулсара Есеновна
Оразова Шахноза Шарафадин кызы
Карлыбаева Бахтыгуль Пердебаевна

Эколого-гигиенические особенности и химический состав воды закрытого озера Аякагитма Бухарской области 210
Жумаева Шоиста Болтаевна

Влияние агрохимических свойств засолённых почв на рост и морфометрические показатели Amorpha fruticosa L. в условиях Республики Каракалпакстан 218
Косбаулиева Баян Жарылкасыновна
Ешчанова Саиёра Шукурилла кизи

Articles in English

Chemistry

Inorganic and Analytical Chemistry

Development of the composition of CAC 35 alumina cement clinker based on local raw materials 229
Aripova Mastura Hikmatovna
Nabiyev Abdumalik Khamrodjonovich

Quantum-chemical evaluation of stability and chemical reactivity descriptors of 3d-transition metal complexes based on quinazolin-4(3H)-one derivatives 238
Davlatboev Muzaffar
Parpiyeva Rayhona
Abdullaev Komiljon

Synthesis, in silico adme evaluation and preliminary copper(II) chelation of a tetradentate N,N′,O,O′-Schiff base derived from benzoylacetone and 1,3-diaminopropane 247
Muhiddinova Nigora
Avezov Kuvondik

Synthesis of SBA-15 mesoporous silica from rice husk ash: colloidal dispersion and hydrodynamic size characterization via nanoparticle tracking analysis 260
Muratov Mirtokhir
Nurjonova Gulnoza
Ahmadova Oyxon
Khoshimov Shakhrom
Qoshqarbaeva Gulbanu
Eshmetov Izzat

Foam-forming anionic surfactants: comparative application of sulfanol and AOS in the oil and gas industry 268
Sharipov Bekmurod Sharopovich
Istamov Shaxzodbek Isom o‘g‘li

Organic Chemistry

Catalytic hydrochlorination of acetylene over a mixed zinc magnesium iron and bismuth chloride catalyst 276
Omanov Behruzjon Shuhrat ugli
Saparov Feruz Anvar ugli

Development of technology for obtaining anticorrosion coatings on gas pipelines 284
Yusupov Farkhod
Qurbonov Azizjon
Saparov Sanjar
Yusupov Dilmurod
Toshboboeva Ra’no
Kucharov Azizbek

Bioorganic Chemistry

Comparative evaluation of the antioxidant activity of mixed extracts of Achillea filipendulina and Salvia sclarea by the DPPH radical scavenging assay 294
Askarov Ibrokhimjon Rakhmonovich
Mamatkulova Surayokhon Abdusamatovna
Xojiyeva Komila Ravshanovna

***Capparis spinosa L.*, cultivated in Karakalpakstan: morphological characteristics and quantitative determination of water-soluble B-group vitamins in various plant organs by HPLC** 300
Kalmuratova Shahida Torebaevna
Berdimbetova Gulsara Yesenovna
Pazilbekova Zamira Tanirbergenovna

Carbohydrate profile and phenolic markers of Phlomoides isochila determined by HIGH-performance liquid chromatography 311
Mehmanov Ilhom Yusufjanovich
Abdullayev Shavkat Vahidivich
Haydarova Dilrabo Rahimjanovna
Tojiboyev Bahtiyor Hojiboyevich

Chemistry of High-Molecular Compounds and Polymers

Obtaining and physicochemical characterization of a natural sericin–reduced graphene oxide (SS-rGO) nanocomposite 318
Babadjanova Dono Davronbekovna
Eshchanov Khushnudbek Odilbekovich
Baltaeva Muhkabbat Matnazarovna

Production of a polymer composite using phosphogypsum as a filler 328
Baybabayeva Dilfuza
Niyozov Khabibullo
Mukhamedov Gafurdjan

Effect of temperature on the synthesis of a cation exchanger based on urea, formaldehyde and tartaric acid 338
Muminova Shakhnoza Normahamadovna
Turaev Khayit Khudaynazarovich
Mukumova Gulvar Dzhumaevna
Kholmurodova Sabohat Almakhmatovna
Kobilova Malika Kudrat kizi
Urazova Ugiloy Faizullaevna
Pardaeva Mukhlisa Salievna

Restoration and investigation of the structural and performance properties of waste polyethylene terephthalate through recycling and modification 347
Sadinova Ozoda Olimovna
Mardonova Gulnoza Vahobovna
To‘xtayev Feruz Sadulloyevich

Synthesis and properties of agricultural hydrogels based on carboxymethylcellulose, urea, bentonite, and kaolin 356
Samadov Sanzhar Madatovich
Turaev Khayit Khudaynazarovich
Kholnazarov Bakhodir Azamovich
Abdiev Bakhodir Nematovich
Sharifova Lola Bahodirovna

Green Chemistry and Resource-Saving Technologies

Resource-saving utilization of carbonate industrial waste in local quartz-based cement composites 370
Zokirov Xolbek Tillanazar ugli
Abdullayev Olim Gulamjanovich
Abduraximov Abdulaziz Abdusamat o‘g‘li

Biology

Biotechnology and Bionanotechnology

Screening of entomopathogenic fungal isolates of the genus Metarhizium under the conditions of Uzbekistan 377
Razikova Malikakhon Farrukhjon kizi
Khujamshukurov Nortoji Abdikholikovich
Kuchkarova Dilafruz Khurramovna
Khamroeva Nargiza Farkhod kizi

СТАТЬИ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

ХИМИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Статья поступила в редакцию: 30.09.2026
Статья принята к публикации: 05.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 541.13:546.57

Расчётные ориентиры импульсного электросинтеза гидроксикарбоксилатов серебра(I)

Вохидов Шермухаммад Мамадалиевич
докторант
Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: muhammadbey@mail.ru
Солиев Махаммаджон Исматуллаевич
PhD, проф.
кафедры химии, Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Наманган
Азизов Вохидхужа Зохид угли
PhD, доц.
кафедры химии, Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, Наманган
Коххаров Мирзохид Хусанбоевич
DSc, доц.
кафедры химической инженерии, Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Наманган

Calculation guidelines for pulsed electrosynthesis of silver(I) hydroxycarboxylates

Vohidov Shermuhammad Mamadaliyevich
Doctoral student
Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan

Библиографическое описание: Расчётные ориентиры импульсного электросинтеза гидроксикарбоксилатов серебра(I) // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Вохидов Ш.М. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23506

Soliev Makhammadjon Ismatullaevich
PhD, Professor
Department of Chemistry, Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan
Azizov Vohidkhuja Zokhid ugli
PhD, Associate Professor
Department of Chemistry, Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan
Kokhharov Mirzohid Khusanboevich
DSc, Associate Professor
Department of Chemical Engineering, Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan

Аннотация

Цель работы — определить расчётные ориентиры для сопоставления постоянного и импульсного режимов электросинтеза малата, тартрата и цитрата серебра(I). Применены закон Фарадея и модель диссоциации многоосновных кислот в идеальном водном растворе при 25 °C. При анодном заряде 1 А·ч и полном использовании растворённого серебра расчётная масса безводного продукта составляет 6,49 г для малата, 6,79 г для тартрата и 6,38 г для цитрата. Доли полностью депротонированных свободных лигандов при pH 5 равны соответственно 43,6; 81,9 и 2,5 %, при pH 6 — 88,8; 97,9 и 27,3 %. Эти значения не описывают распределение комплексов или состав осадка, поскольку связывание Ag(I) и растворимость фаз в рассматриваемую модель не включены. Показано, что равенство средней плотности тока не обеспечивает одинаковых условий переноса: необходимо учитывать амплитуду, коэффициент заполнения, период и анодный заряд на площадь электрода. Для биполярного режима требуется раздельный учёт растворения и обратного осаждения серебра. Практическое значение расчётов состоит в выборе сопоставимых условий эксперимента и проверяемых материальных балансов. Преимущество импульсного режима и оптимальные условия синтеза требуют экспериментального подтверждения.

Abstract

Faraday’s law and an ideal aqueous acid-dissociation model were used to define comparison criteria for direct-current and pulsed electrosynthesis of silver(I) malate, tartrate, and citrate. At an anodic charge of 1 A h and complete silver utilization, the calculated anhydrous product masses are 6.49, 6.79, and 6.38 g, respectively. Fully deprotonated free-ligand fractions at pH 5 are 43.6 %, 81.9 %, and 2.5 %; at pH 6, they are 88.8 %, 97.9 %, and 27.3 %. These estimates exclude Ag(I) complexation and precipitation. Equal mean current densities do not ensure equivalent transport conditions; amplitude, duty cycle, period, and anodic charge per electrode area must also be controlled. Bipolar operation requires separate accounting for dissolution and silver redeposition. The calculations provide testable material balances, while any advantage of pulsing remains to be established experimentally. The model is intended to separate stoichiometric, protonation, and electrical variables before laboratory testing and does not substitute for phase characterization, chemical analysis, or replicate electrolysis experiments.

Ключевые слова: электросинтез, растворимый серебряный анод, малат, тартрат, цитрат, импульсный ток.

Keywords: electrochemical synthesis, silver anode, malate, tartrate, citrate, pulsed current.

Введение

Растворимый анод позволяет вводить металл в реакционную среду электрохимически [4–6]. В работе Ш.М. Вохидова рассмотрен этот подход для карбоксилатных комплексов Cu(II), Fe(III) и Nd(III) [9]. Перенос режима на Ag(I) требует отдельной проверки: серебро может связываться в растворимые комплексы, осаждаться и восстанавливаться на катоде. Известные структуры гидроксикарбоксилатов не определяют заранее фазовый состав продукта электролиза [1–3; 10].

Цель настоящего расчётного исследования — сопоставить стехиометрические балансы и протонирование лигандов, затем определить условия сравнения постоянного и импульсного тока. Вычисления не устанавливают кинетику растворения, выход синтеза или оптимальный режим.

Материалы и методы

Рассмотрены безводные модели $Ag_2C_4H_4O_5$, $Ag_2C_4H_4O_6$ и $Ag_3C_6H_5O_7$. Приняты M(Ag) = 107,8682 г·моль$^{-1}$, F = 96485 Кл·моль$^{-1}$ и $Q_{ан}$ = 3600 Кл. Для $Ag_\nu L$ использованы соотношения:

$m(Ag) = M(Ag)Q_{ан}/F$; $m_0 = M(Ag_\nu L)Q_{ан}/(\nu F)$.

Здесь ν — число атомов Ag в формульной единице. Массовая доля серебра $w(Ag) = \nu M(Ag)/M(Ag_\nu L)$. Для подтверждённой чистой фазы выход по току $\eta = m_{пр}\nu F/[M_{пр}Q_{ан}]$.

Доли свободных форм рассчитаны по данным источника [7] при $h = 10^{-pH}$, $pK_{a,i} = -\lg K_i$: $\alpha_2 = K_1K_2/(h^2 + K_1h + K_1K_2)$; $\alpha_3 = K_1K_2K_3/(h^3 + K_1h^2 + K_1K_2h + K_1K_2K_3)$. Значения pK_a приведены в таблице 2. Активности заменены концентрациями относительно стандартного состояния; комплексообразование и осаждение не учитывались.

Для однополярных прямоугольных импульсов с нулевым током в паузе $T = t_{имп} + t_{пауза}$, $D = t_{имп}/T$, $j_{ср} = Dj_{пик}$, $q_{ан} = Q_{ан}/A$. Здесь A — открытая площадь серебряного электрода. При смене полярности отдельно интегрируют анодный и катодный токи; результирующий заряд не заменяет $Q_{ан}$.

Результаты и обсуждение

Фарадеевские балансы

Одному ампер-часу соответствует 4,025 г Ag при одноэлектронном окислении $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$. При включении всего серебра в одну безводную фазу получены значения таблицы 1. Различие масс обусловлено долей лиганда, а не иной электронной стехиометрией.

Эти массы — предел фарадеевской модели без химического растворения. Гидраты, кислые соли, примеси и неполное выделение нарушают прямое соответствие массы осадка указанным формулам [1–3; 10].

Таблица 1. Теоретический материальный баланс при Q = 1 А·ч

Расчётный продукт	M, г·моль⁻¹	m_0, г	Ag, мас. %
$Ag_2C_4H_4O_5$	347,81	6,49	62,03
$Ag_2C_4H_4O_6$	363,81	6,79	59,30
$Ag_3C_6H_5O_7$	512,70	6,38	63,12

Кислотно-основное состояние лигандов

Расчёт по приведённым pK_a даёт значения таблицы 2. При pH 5 свободный тартрат преимущественно депротонирован, тогда как доля Cit^{3-} мала. Это не означает невозможности образования цитрата серебра: связывание металла и осаждение смещают равновесия.

Таблица 2. Параметры диссоциации и расчётная доля полностью депротонированной формы

Лиганд	pKa	α при pH 5, %	α при pH 6, %
Малат Mal^{2-}	3,46; 5,10	43,6	88,8
Тартрат Tar^{2-}	2,98; 4,34	81,9	97,9
Цитрат Cit^{3-}	3,13; 4,76; 6,40	2,5	27,3

По α нельзя ранжировать выход солей или назначать оптимальный pH. Для этого нужны согласованные константы комплексообразования и растворимости при заданной ионной силе [8]. pH измеряют в ходе электролиза; локальная кислотность у электрода может отличаться от объёмной.

Выбор и сопоставление импульсных режимов

При $j_{пик}$ = 20 мА·см$^{-2}$ и D = 0,50 средняя плотность равна 10 мА·см$^{-2}$; такую же величину даёт 40 мА·см$^{-2}$ при D = 0,25. Однако одновременно меняются амплитуда и пауза. Для разделения факторов нужен план по $j_{пик}$ и D при фиксированном T и контроль постоянным током при том же $j_{ср}$. Сравнивают одинаковый $q_{ан}$, состав раствора, площадь, перемешивание и температуру.

При биполярном сигнале обратный ток может восстанавливать Ag(I); поэтому уменьшение массы электрода отражает суммарный баланс. Определяют Ag в растворе, осадке и катодном отложении, а не только массу анода. Контроль без тока выявляет химические потери. Напряжение ячейки характеризует весь электролизёр и само по себе не доказывает пассивацию анода.

Для каждого режима регистрируют ток, напряжение, длительность, pH, выход целевой фазы и расход энергии на её массу. Независимые повторности и случайный порядок опытов позволяют оценить разброс. Улучшение режима признают по воспроизводимому выходу при сопоставимой фазовой чистоте, а не по одному увеличению массы порошка.

Заключение

Расчёт даёт 6,38–6,79 г безводного продукта на 1 А·ч при полном использовании заряда и Ag(I). Доли свободных депротонированных лигандов различаются, но не предсказывают выход осадка. Сопоставление режимов требует равного удельного анодного заряда и учёта среднего и пикового тока, периода, pH и обратного осаждения. Получены проверяемые ориентиры материального баланса, однако преимущество импульсного электросинтеза на данный момент ещё не установлено.

Список литературы

1. Djokic S. Synthesis and antimicrobial activity of silver citrate complexes // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2008. – № 1. – Art. 436458. – DOI: 10.1155/2008/436458.
2. Cuin A. Massabni A.C., Leite C.Q.F. et al. Synthesis, X-ray structure and antimycobacterial activity of silver complexes with alpha-hydroxycarboxylic acids // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2007. – T. 101, № 2. – P. 291–296. – DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2006.10.001.
3. Fischer A. Trisilver(I) citrate // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2011. – T. 67, № 2. – DOI: 10.1107/S160053681100239X.
4. Kumar N., Tuck D.G., Watson K.D. The direct electrochemical synthesis of some transition metal carboxylates // Canadian Journal of Chemistry. – 1987. – T. 65, № 4. – P. 740–743. – DOI: 10.1139/v87-125.
5. Nicholls T.P., Jia Z., Chalker J.M. Electrochemical synthesis of metal complexes using dissolving anodes // Chemistry – A European Journal. – 2024. – T. 30, № 71. – DOI: 10.1002/chem.202403074.
6. Rodríguez A., García-Vázquez J.A. The use of sacrificial anodes for the electrochemical synthesis of metallic complexes // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – T. 303. – P. 42–85. – DOI: 10.1016/j.ccr.2015.05.006.
7. Serjeant E.P., Dempsey B. Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution // IUPAC Chemical Data Series. – Oxford: Pergamon Press, 1979. – № 23. – 989 P.
8. Smith R.M., Martell A.E., Motekaitis R.J. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. Version 8.0. CD-ROM. – Gaithersburg: NIST, 2004.
9. Vohidov S.M., Abdualimov A. Electrochemical synthesis of coordination complexes with mixed ligands of Cu(II), Fe(III), and Nd(III) with carboxylic acids // Ethiopian International Journal of Multidisciplinary Research. – 2025. – T. 12, № 12. – P. 978–981.
10. Zhuravlev D.K., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Abramov P.A. Chained MOFs based on silver malate // Journal of Structural Chemistry. – 2025. – T. 66. – P. 435–448. – DOI: 10.1134/S0022476625030011.

Статья поступила в редакцию: 29.09.2026
Статья принята к публикации: 23.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 543.4:542.61:535.24:546.72

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23614

Разработка сорбционно-спектроскопического способа определения иона Fe(III) с помощью иммобилизированного метилтимолового синего

Давронова Норнисо Фахриддин кизи
PhD, ст. преп
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: davronovanorniso@gmail.com

Сманова Зулайхо Асаналиевна
д-р хим. наук, проф.
Национальный университет Узбекистана
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: smanova.chem@mail.ru

Development of a new sorption-spectroscopic method for the determination of Fe(III) ion using immobilized methylthymol blue

Davronova Norniso
senior lecturer
in Chemistry PhD Tashkent Institute of Chemical Technology
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Smanova Zulaikho
doctor of Chemical Sciences, Professor
of the National University of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

В данной работе разработан новый сорбционно-спектроскопический способ определения ионов железа(III) с использованием метилтимолового синего, иммобилизованного на волокнистом сорбенте. Цель исследования заключалась в выборе оптимального сорбента, расчет максимальных спектров отражения комплекса иммобилизованного метилтимолового синего с ионами железа (III) с помощью функции Кубелки — Мунка, а также изучение подчинения процесса образования комплекса Fe (III) с иммобилизованным метилтимоловым синим закону Бугера — Ламберта — Бера. В качестве сорбентов были исследованы волокна CMA1, PPD, PPF и PPA1. На основании полученных

Библиографическое описание: Давронова Н.Ф. кизи, Сманова З.А. Разработка сорбционно-спектроскопического способа определения иона Fe(III) с помощью иммобилизированного метилтимолового синего // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23614

спектральных характеристик и аналитических показателей в качестве оптимального сорбента выбрано волокно PPA1. Максимум поглощения комплекса, образованного иммобилизованным метилтимоловым синим с ионами железа(III), наблюдался при длине волны 615 нм. Установлено, что разница между длинами волн, соответствующими максимумам поглощения метилтимолового синего и образовавшегося комплекса железа(III), составляет 175 нм. Полученные результаты подтверждают возможность использования иммобилизованного метилтимолового синего для определения ионов железа(III). Установлено, что зависимость оптической плотности образовавшегося комплекса железа(III) от концентрации подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера в диапазоне концентраций 10–100 мкг/мл.

Разработанный способ характеризуется простотой выполнения, экспрессностью и возможностью определения следовых количеств ионов железа(III) в водных объектах. Полученные результаты подтверждают перспективность применения иммобилизованного метилтимолового синего для сорбционно-спектроскопического анализа и экологического контроля содержания железа в природных и питьевых водах.

Abstract

In this work, a new sorption-spectroscopic method for the determination of iron(III) ions using methylthymol blue immobilized on a fibrous sorbent has been developed. The aim of the study was to select the optimal sorbent, calculate the maximum reflectance spectra of the complex of immobilized methylthymol blue with iron(III) ions using the Kubelka–Munk function, and study whether the formation of the Fe(III) complex with immobilized methylthymol blue obeys the Bouguer–Lambert–Beer law. Fibers CMA1, PPD, PPF, and PPA1 were studied as sorbents. Based on the obtained spectral characteristics and analytical indicators, PPA1 fiber was selected as the optimal sorbent. The absorption maximum of the complex formed by immobilized methylthymol blue with iron(III) ions was observed at a wavelength of 615 nm. It was established that the difference between the wavelengths corresponding to the absorption maxima of methylthymol blue and the formed iron(III) complex is 175 nm. The obtained results confirm the possibility of using immobilized methylthymol blue for the determination of iron(III) ions. It was found that the dependence of the optical density of the formed iron(III) complex on concentration obeys the Bouguer–Lambert–Beer law in the concentration range of 10–100 μg/mL. The developed method is characterized by simplicity of implementation, rapidity, and the possibility of determining trace amounts of iron(III) ions in water bodies. The obtained results confirm the prospects of using immobilized methylthymol blue for sorption-spectroscopic analysis and environmental monitoring of iron content in natural and drinking waters.

Ключевые слова: ионы железа(III), метилтимоловый синий, иммобилизация, сорбционно-спектроскопический метод, волокнистый сорбент, комплексообразование.

Keywords: iron(III) ions, methylthymol blue, immobilization, sorption-spectroscopic method, fibrous sorbent, complex formation.

Введение

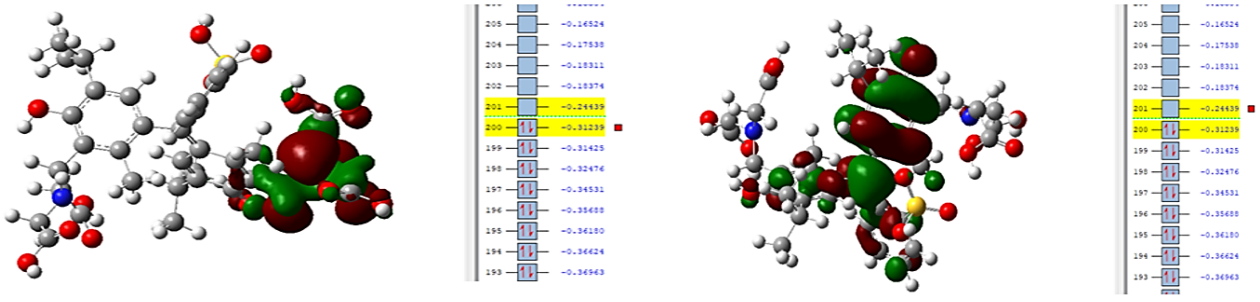
Железо – один из микроэлементов, важных для организма человека. Недостаток элемента железа в организме человека вызывает различные сосудистые заболевания [1]. Однако стоит отметить, что избыток элемента железа в организме человека вызывает поражение печени; поджелудочной железы и миокарда – развитие гемохроматоза [2]. Железо играет важную роль в развитии экосистемы; сельского хозяйства и промышленности; но в то же время является загрязнителем водоемов [3]. Тяжелые металлы в питьевой воде представляют угрозу для здоровья человека. Поэтому необходимо определять и контролировать количество ионов железа в объектах окружающей среды.

Предложен простой и быстрый метод твердофазной спектрофотометрии для определения свободного железа (III) в экологических и биологических пробах [4]. В качестве лигандов использованы динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (соль Нитрозо Р) и бромид гексадецилтриметиламмония [7]. Разработан проточно-инжекционный спектрофотометрический метод определения количества растворенного и общего железа в водопроводной и природной водах. В пробах природных вод определялось каталитическое действие на окисление N,N-диметил-*n*-фенилендиамина [10]. Спектрофотометрический метод определения ионов железа с использованием различных лигандов не допускает широкого применения из-за своей селективности и низкой чувствительности. Ион железа (III) можно определить методом атомно-абсорбционной спектрометрии с помощью иммобилизованной сульфасалициловой кислоты иммобилизованием сульфарсазенового лиганда на модифицированном полиакрилонитрилом полиэтиленполиаминовом волокне [13] .Применена масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) для определения элементов железа и йода в семенах арбуза [6], определения железа и многих микроэлементов в растении, листьях и семенах растения акчангал [9], определение 44 макро- и микроэлементов в цветках Tanacetum vulgare [8]. Однако эти методы требуют дорогостоящего оборудования. Разработаны также сорбционно-спектроскопические методы определения тяжелых и токсичных металлов с использованием иммобилизованных органических реагентов. Например, иммобилизованный ион висмута ксилоловый оранжевый [5], ион ртути(II), иммобилизованный на волокне PPA1 [11], иммобилизованный динатриевый реагент 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты для обнаружения ионов хрома [12], ионы марганца, иммобилизованные ализарином.

В настоящее время одним из широко развитых методов является абсорбционная спектрофотометрия. Это улучшенная версия спектрофотометрического метода, поскольку чувствительность спектрофотометрического метода составляет 10^{-6}-10^{-8}. Если количество пробы небольшое, ее следует упарить без предварительного концентрирования. Сорбционно-спектроскопический способ можно использовать для определения следовых количеств металла непосредственно с помощью иммобилизованного на волокне органического реагента. Этот модифицированный способ включает несколько процессов: концентрация, определение непосредственно в твердой фазе, не отделяя ион металла [14].

Методы и материалы

0,5585 г металлического железа высокой чистоты растворяют в 10 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1), разбавляют до 50 мл водой и кипятят до удаления оксидов азота, 5585мг/мл хлоридов Fe^{3+}. образуется стандартный раствор нитратов. Буферные растворы готовили на основании литературных данных. Для приготовления 0,01 М раствора метилтимолового синего отмеряют 0,76085 г порошка реагента на аналитических весах и добавляют дистиллированную воду в колбу емкостью 100 мл. Для иммобилизации выбранного волокна взвешиваем 0,2 г на аналитических весах и активируем его 0,1 Н раствором HCl (24 часа). После активации промываем дистиллированной водой до pH=7. Волокно держат во влажном состоянии в чашке Петри, и добавлением 10 мл 0,01М раствора нашего реагента перемешиваем мешалкой [1]. Для измерения проб использовали аналитические весы ABS 120-4N (Китай). Измерение среды реагентов проводили с помощью pH-метра «PHS-3E» (Китай). Коэффициент отражения иммобилизованных волокон измеряли с помощью спектрофотометра X-Rite Eye one pro (380 – 730 нм), а светопоглощение реакционноспособных растворов измеряли с помощью спектрофотометра «EMC-30PC-UV Spectrophotometer» и «UV-5100 UV VIS».



а) **б)**

Рисунок 1. Метилтимоловый синий: а) высшая занятая молекулярная орбиталь (HOMO); б) низшая свободная молекулярная орбиталь (LUMO)

Результаты и обсуждение

Подобрали сорбент для иммобилизации органического реагента и определили порядок добавления компонентов в процесс иммобилизации. Установлены оптимальные условия образования комплекса иммобилизованного органического реагента метилтимолового синего (МТС) с Fe^{3+}. В исследовательской работе изучены временные зависимости комплексообразования, оптимальные значения pH и оптимальные буферные растворы, порядок добавления буферных растворов при образовании комплексных соединений и другие особенности.

При выборе оптимальных условий иммобилизации органических реагентов на волокнистых сорбентах от нескольких типов сорбентов отбирали по 0,2000 г в аналитическом масштабе и активировали стандартным раствором 0,1 М соляной кислоты в течение 24 часов, затем промывали дистиллированной водой и хранили в специальной чашке Петри (во влажном состоянии). Для анализа были выбраны волокна CMA1, PPD, PPF и PPA1, 0,2000 г выбранных волокнистых сорбентов поместили в стакан, добавляли 10 мл

0,1 % раствора нашего реагента метилтимолового синего и перемешивали в течение 5 – 10 минут. Спектр отражения иммобилизованных волокон измеряли на спектрофотометре X-rite one (Швесцария).

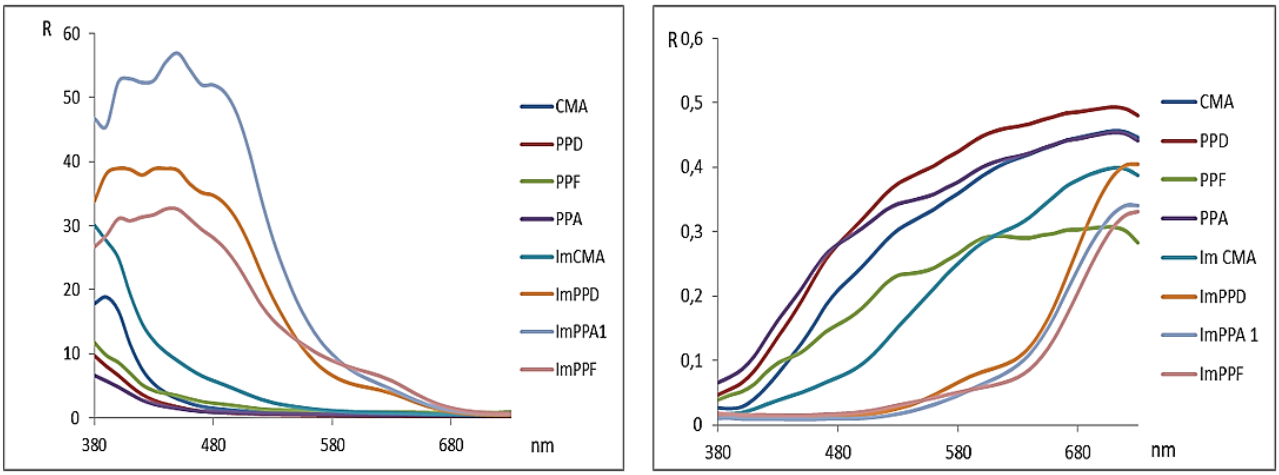


Рисунок 2. Иммобилизации различных волокнистых сорбентов органическим реагентом метилтимоловым синим результаты расчета спектров отражения по функции Кубелки — Мунка

Из приведенных выше результатов анализа видно, что органический реагент метилтимоловый синий, будучи иммобилизованным на сорбенте ППА-1, показал наиболее высокий аналитический сигнал. В дальнейших научно-исследовательских работах для иммобилизации метилтимолового синего использовался только сорбент ППА-1.

Определение максимума поглощения комплексного соединения железа(III). Для определения максимума поглощения комплексов железа был проведён эксперимент согласно методике, разработанной для иммобилизованного метилтимолового синего. В мерную колбу вместимостью 25 мл вносили 1 мл раствора железа, содержащего 10 мкг железа. Затем добавляли 10 мл универсального буферного раствора с pH = 4. После этого в колбу помещали носители, иммобилизованные выбранными органическими реагентами. Полученные растворы тщательно перемешивали, после чего измеряли их оптическую плотность на спектрофотометре при различных длинах волн в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

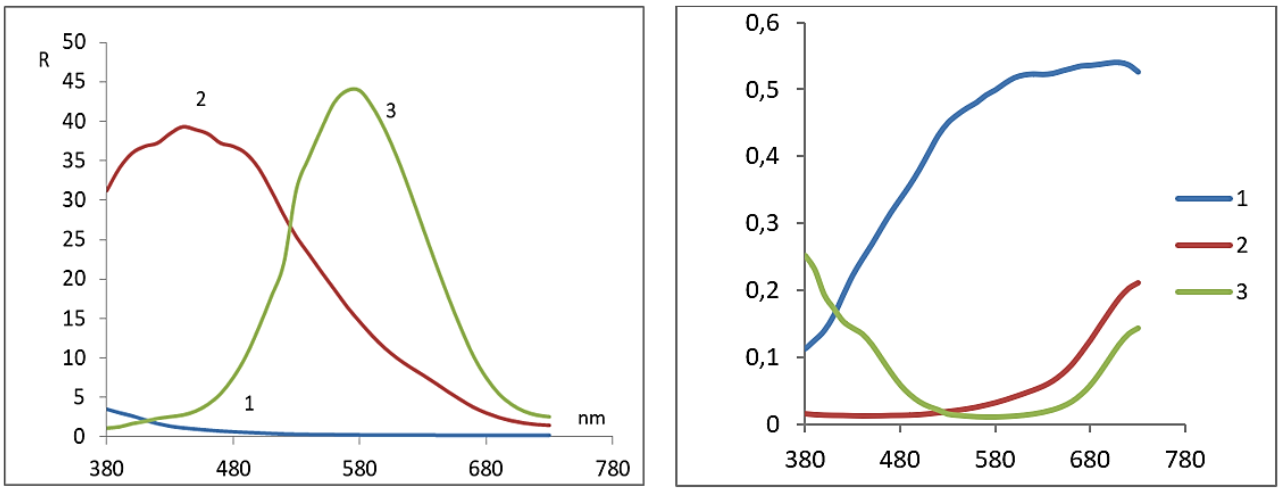


Рисунок 3. Результаты расчета спектров отражения комплекса иммобилизованного МТС с ионом Fe^{3+} с использованием функции Кубелки-Мунка. 1 – сорбент ППА-1; 2 – иммобилизованный метилтимоловый синий (МТС) 440 нм; 3 – образовавшийся комплекс железа (III) 615 нм

Иммобилизованный метилтимоловый синий реагирует с ионами железа (III) с образованием комплекса железа. Образующийся комплекс железа проявляет аналитический сигнал при 615 нм. Так как контрастность между иммобилизованным метилтимоловым синим и образовавшимся комплексом превышает 175 нм, доказана возможность использования иммобилизованного метилтимолового синего в качестве аналитического реагента для определения ионов железа (III).

Подчинение закона Бугера — Ламберта — Бера комплексом, образованным ионами железа(III) с иммобилизованным метилтимоловым синим. Экспериментально проверено подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера комплексов, образованных ионами железа (III) с иммобилизованным реагентом метилтимоловым синим. В колбы емкостью 50 мл вносили по 10 мл рабочих растворов солей железа (III) с концентрацией 10–100 мкг/мл, для достижения оптимального значения pH (pH=4 для Fe (III)) добавляли по 2 мл универсального буфера и в течение 10 минут проводили сорбцию реагентом метилтимоловым синим, иммобилизованным на ППА-1. Полученные результаты представлены на рисунке 4.

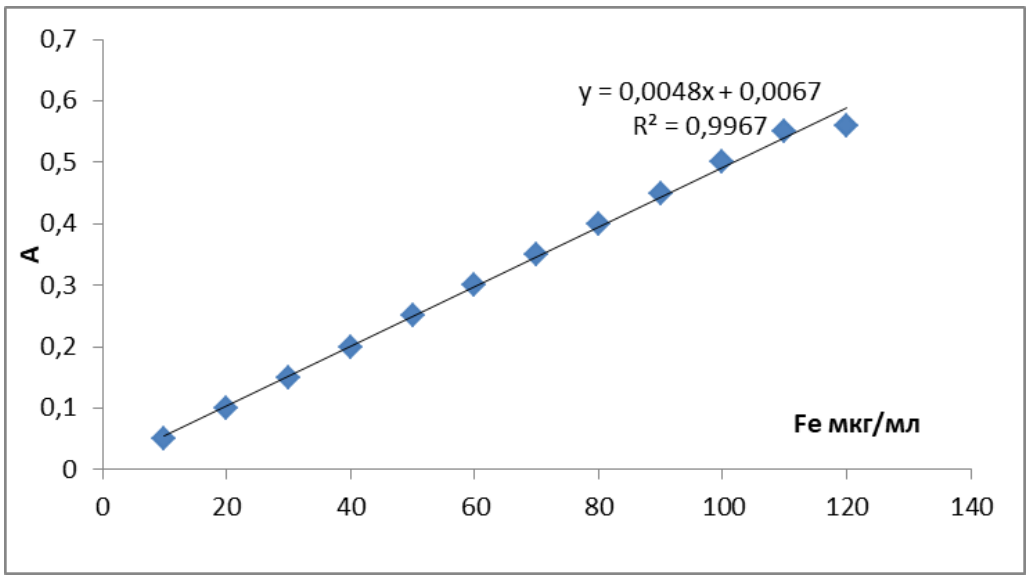


Рисунок 4. Подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера комплекса ионов железа с иммобилизованной МТС

Делая выводы по рис. 4, следует отметить, что прямолинейная зависимость на градуировочном графике для ионов железа (III) составила 10–100 мкг/мл. Эти значения считаются достаточными для определения следовых количеств исследуемых ионов в объектах окружающей среды. Также был найден коэффициент корреляции, который в обоих случаях оказался близок к 1, что свидетельствует о высокой чувствительности разработанного способа.

Заключение

В результате проведенного исследования разработан сорбционно-спектроскопический способ определения ионов железа(III) с использованием метилтимолового синего, иммобилизованного на волокнистом сорбенте. На основании сравнительного исследования сорбентов CMA1, PPD, PPF и PPA1 в качестве оптимального сорбента для иммобилизации метилтимолового синего выбрано волокно PPA1, обеспечивающее наиболее выраженный аналитический сигнал. Полученные результаты показывают, что разработанный способ отличается простотой, экспрессностью и возможностью определения железа(III) в водных объектах. Способ может быть использован для аналитического контроля содержания ионов железа в природных и питьевых водах.

Список литературы

1. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Ткани из искусственных и натуральных волокон с иммобилизованными реагентами в химических тест-методах анализа // Ткани из искусственных и натуральных волокон с иммобилизованными реагентами в химических тест-методах анализа // Журнал аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 4. – С. 430–435.
2. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммобилизация органических реагентов на поверхности носителей // Иммобилизация органических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 7. – С. 701–712.

3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии // Справочник по аналитической химии. // М.:Химия. – М.: Химия, 1989. – С. 446–445.
4. Alberti, G., Emma, G., Colleoni, R., Nurchi, V.M., Pesavento, M. & Biesuz, R // Simple solid-phase spectrophotometric method for free iron(III) determination // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Т. 12, № 4. – P. 573–579. – DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.08.017.
5. Ashirov, M.A., Yusupova, M.R., Akhmadjanov, U.G., Baigenzhenov, O., Berdimurodov, E. T // Sulfarsazen-immobilized PPA Matrix as a New Efficient Analytical Reagent for Hg(II) Determination // Analytical and Bioanalytical Chemistry Research. – 2023. – P. 267–275.
6. Atakulova, N.B.Q., Asqarov, I.R. & Anvarova, M.M. Q // “Shirin” navli tarvuz urug’ining makro va mikroelementlarini induktiv bog’langan plazmali mass-spektrometriya metodi bilan aniqlash (icp-ms) // Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine.l. – 2022. – Т. 1, № 5. – P. 114–122. – DOI: 10.55475/jcgtm/vol1.iss5.2022.108.
7. Cheng, F., Zhang, T., Sun, T., Wang, Y., Zhou, C., Zhu, H. & Li, Y // A simple, sensitive and selective spectrophotometric method for determining iron in watersamples // Microchemical Journal. – 2021. – P. 106–154. – DOI: 10.1016/j.microc.2021.106154.-C.
8. Ibragimov, A. & Odilova, N // Study of quantitative elemental composition of tanacetum vulgare l. Plant. // Scientific Journal of the Fergana State University, 29(1). – 2023. – P. 112–116. – DOI: 10.56292/sjfsu/vol29_iss1/a113.
9. Ibroximov, A., Ibroximova, N. & Jalolov, I [Электронный ресурс]. // Oqchangal (nitraria sp) o‘simligining bargi va urug’i makro va mikroelement tarkibini icp-ms usulida o‘rganish //.Farg’ona Davlat Universiteti, 30(3), 142. Retrieved from. – 2024. URL: https://journal.fdu.uz/index.php/sjfsu/article/view/3963 (дата обращения: 25.09.2026).
10. Lunvongsa, S., Oshima, M. & Motomizu, S // Determination of total and dissolved amount of iron in water samples using catalytic spectrophotometric flow injection analysis. // Talanta. – 2006. – Т. 68, № 3. – P. 969–973. – DOI: 10.1016/j.talanta.2005.06.067.
11. Madatov, U., Rakhimov, S., Normatov, B., Khalilova, L., Smanova, Z. Immobilized Reagent Disodium Salt of 1, 8-Dioxynaphthalene-3,6-Disulfonic Acids for the Determination of Chromium Ions // Immobilized Reagent Disodium Salt of 1, 8-Dioxynaphthalene-3,6-Disulfonic Acids for the Determination of Chromium Ions // AIP Conference Proceedings. – 2022. – P. 287–289.
12. Madatov, U., Rakhimov, S., Shahidova, D., Basant, L., Berdimurodov, E. A new, green, highly effective procedure for manganese determination using alizarin-3-methylamino-N,N-diacetic acid immobilised on a polymer matrix // A new, green, highly effective procedure for manganese determination using alizarin-3-methylamino-N,N-diacetic acid immobilised on a polymer matrix // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2022. – P. 567–577.
13. Ruzmetov, U.U., Jumaeva, E.Sh., Orziqulov, B.T. Smanova // Determination of iron in water by flame atomic absorption spectrometry with sorption preconcentration // Industrial Laboratory. Materials Diagnostics. – 2023. – P. 112–117.

14. Smanova, Z., Normatov, B., Ahmadjonov, U., Baigenzhenov, O., Hosseini-Bandegharaei, A. Sorption-spectrophotometric determination of bismuth ion (III) using immobilised xylenol orange on modified polyacrylonitrile // Sorption-spectrophotometric determination of bismuth ion (III) using immobilised xylenol orange on modified polyacrylonitrile. // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2024. – P. 195–203.

References

1. Amelin V.G., Tret'yakov A.V. Tkani iz iskusstvennykh i natural'nykh volokon s immobilizovannymi reagentami v khimicheskikh test-metodakh analiza // Tkani iz iskusstvennykh i natural'nykh volokon s immobilizovannymi reagentami v khimicheskikh test-metodakh analiza // Zhurnal analit. khimii. – 2006. – Vol. 61, No. 4. (In Russ.).
2. Zaporozhets O.A., Gaver O.M., Sukhan V.V. Immobilizatsiya organicheskikh reagentov na poverkhnosti nositelej // Immobilizatsiya organicheskikh reagentov na poverkhnosti nositelej // Uspekhi khimii. – 1997. – Vol. 66, No. 7. (In Russ.).
3. Lur'e Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoj khimii // Spravochnik po analiticheskoj khimii. // M.:Khimiya. – 1989. (In Russ.).
4. Alberti, G., Emma, G., Colleoni, R., Nurchi V.M., Pesavento, M. & Biesuz, R. (2019b) // Simple solid-phase spectrophotometric method for free iron(III) determination // Arabian Journal of Chemistry. – Vol. 12, No. 4. – P. 573–579. – DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.08.017.
5. Ashirov M.A., Yusupova M.R., Akhmadjanov U.G., Baigenzhenov, O., Berdimurodov, E. T // Sulfarsazen-immobilized PPA Matrix as a New Efficient Analytical Reagent for Hg(II) Determination // Analytical and Bioanalytical Chemistry Research. – 2023. – P. 267–275.
6. Atakulova N., Asqarov I. & Anvarova M // “Shirin” navli tarvuz urug’ining makro va mikroelementlarini induktiv bog’langan plazmali mass-spektrometriya metodi bilan aniqlash (icp-ms) // Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine.l. – 2022. – Vol. 1, No. 5. – P. 114–122. – DOI: 10.55475/jcgtm/vol1.iss5.2022.108.
7. Cheng, F., Zhang, T., Sun, T., Wang, Y., Zhou, C., Zhu, H. & Li, Y // A simple, sensitive and selective spectrophotometric method for determining iron in watersamples //. MicrochemicalJournal. – 2021. – P. 106–154. – DOI: 10.1016/j.microc.2021.106154.
8. Ibragimov, A. & Odilova, N // Study of quantitative elemental composition of tanacetum vulgare l. Plant. // Scientific Journal of the Fergana State University, 29(1). – 2023. – DOI: 10.56292/sjfsu/vol29_iss1/a113.
9. Ibroximov, A., Ibroximova, N. & Jalolov, I [Электронный ресурс]. // Oqchangal (nitraria sp) o‘simligining bargi va urug’i makro va mikroelement tarkibini icp-ms usulida o‘rganish //.Farg’ona Davlat Universiteti, 30(3), 142. Retrieved from. – 2024. – URL: https://journal.fdu.uz/index.php/sjfsu/article/view/3963 (accessed: 25.09.2026).
10. Lunvongsa, S., Oshima, M. & Motomizu, S // Determination of total and dissolved amount of iron in water samples using catalytic spectrophotometric flow injection analysis. // Talanta. – 2006. – Vol. 68, No. 3. – P. 969–973. – DOI: 10.1016/j.talanta.2005.06.067.

11. Madatov, U., Rakhimov, S., Normatov, B., Khalilova, L., Smanova, Z. Immobilized Reagent Disodium Salt of 1, 8-Dioxynaphthalene-3,6-Disulfonic Acids for the Determination of Chromium Ions // Immobilized Reagent Disodium Salt of 1, 8-Dioxynaphthalene-3,6-Disulfonic Acids for the Determination of Chromium Ions // AIP Conference Proceedings. – 2022. – P. 287–289.
12. Madatov, U., Rakhimov, S., Shahidova, D., Basant, L., Berdimurodov, E. A new, green, highly effective procedure for manganese determination using alizarin-3-methylamino-N,N-diacetic acid immobilised on a polymer matrix // A new, green, highly effective procedure for manganese determination using alizarin-3-methylamino-N,N-diacetic acid immobilised on a polymer matrix // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2022. – P. 567–577.
13. Ruzmetov U.U., Jumaeva E.Sh., Orziqulov B.T. Smanova // Determination of iron in water by flame atomic absorption spectrometry with sorption preconcentration // Industrial Laboratory. Materials Diagnostics. – 2023. – P. 112–117.
14. Smanova, Z., Normatov, B., Ahmadjonov, U., Baigenzhenov, O., Hosseini-Bandegharaei, A. (2024) // Sorption-spectrophotometric determination of bismuth ion (III) using immobilised xylenol orange on modified polyacrylonitrile. // International Journal of Environmental Analytical Chemistry P. 195–203. – 2024. – P. 195–203.

Статья поступила в редакцию: 25.09.2026
Статья принята к публикации: 08.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 543.421.424+546.817

Разработка оптимальных условий иммобилизации реагента арсеназо III на полимерном волокнистом сорбенте

Имамова Диляйра Абдурахимовна
магистрант
Каршинский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: Boboyorovboboyorov8@gmail.com

Шодиев Голиб Чориевич
преподаватель кафедры неорганической химии
Каршинский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Карши

Норматов Бекташ Рамазанович
д-р философии (PhD) по хим. наукам, ст. преп
кафедры неорганической химии, Каршинский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: normatov44301@gmail.com

Development of optimal conditions for immobilization of arsenazo III reagent on a polymer fibrous sorbent

Imamova Dilyayra Abdurakhimovna
Master's Student, Karshi State University
Republic of Uzbekistan, Karshi

Shodiev Golib Chorievich
lecturer
Department of Inorganic Chemistry Karshi State University
Republic of Uzbekistan, Karshi

Normatov Bektash Ramazanovich
doctor of Philosophy (PhD)
in Chemical Sciences, Senior Lecturer, Department of Inorganic Chemistry Karshi State University
Republic of Uzbekistan, Karshi

Аннотация

В данной работе предложен сорбционно-спектрофотометрический метод определения ионов свинца(II) с использованием реагента Арсеназо III, иммобилизованного на полимерном волокнистом сорбенте ППМ-1. Целью исследования являлась разработка простого и быстрого метода определения ионов Pb(II), основанного на образовании

Библиографическое описание: Имамова Д.А., Шодиев Г.Ч., Норматов Б.Р. Разработка оптимальных условий иммобилизации реагента арсеназо III на полимерном волокнистом сорбенте // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23537

окрашенного комплекса с иммобилизованным органическим реагентом. ППМ-1 представляет собой полимерный волокнистый сорбент, получаемый путем обработки полиакрилонитрильного волокна полиэтиленполиамином с последующей ковалентной модификацией монохлоруксусной кислотой. В ходе исследования изучены условия иммобилизации реагента Арсеназо III на поверхности ППМ-1, а также установлены оптимальные условия взаимодействия иммобилизованного реагента с ионами Pb(II). Исследованы спектральные характеристики реагента и образующегося комплекса, а также влияние кислотности среды и продолжительности взаимодействия на величину аналитического сигнала. Установлено, что ионы Pb(II) образуют устойчивый окрашенный комплекс с иммобилизованным реагентом Арсеназо III, что позволяет использовать данный подход для сорбционно-спектрофотометрического определения ионов свинца(II). Наличие реагента Арсеназо III на поверхности ППМ-1, а также образование комплекса иммобилизованного реагента с ионами Pb(II) подтверждены методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения разработанного подхода для определения ионов свинца(II) в водных объектах и аналитической практике.

Abstract

This study proposes a sorption-spectrophotometric method for the determination of lead(II) ions using Arsenazo III immobilized on the PPM-1 polymeric fibrous sorbent. The aim of the study was to develop a simple and rapid method for the determination of Pb(II) ions based on the formation of a colored complex with an immobilized organic reagent. PPM-1 is a polymeric fibrous sorbent obtained by treating polyacrylonitrile fiber with polyethylene polyamine, followed by covalent modification with monochloroacetic acid. The conditions for immobilization of Arsenazo III on the surface of PPM-1 were studied, and the optimal conditions for the interaction of the immobilized reagent with Pb(II) ions were established. The spectral characteristics of the reagent and the resulting complex, as well as the effects of medium acidity and interaction time on the analytical signal, were investigated. It was established that Pb(II) ions form a stable colored complex with immobilized Arsenazo III, which enables the use of this approach for the sorption-spectrophotometric determination of lead(II) ions. The presence of Arsenazo III on the PPM-1 surface and the formation of a complex between the immobilized reagent and Pb(II) ions were confirmed by X-ray fluorescence spectroscopic analysis. The results obtained demonstrate the potential of the developed approach for the determination of lead(II) ions in aqueous samples and analytical practice.

Ключевые слова: Арсеназо III, ППМ-1, иммобилизация, ионы свинца(II), сорбционно-спектрофотометрическое определение, комплексообразование, рентгенофлуоресцентный анализ.

Keywords: Arsenazo III, PPM-1, immobilization, lead(II) ions, sorption-spectrophotometric determination, complex formation, X-ray fluorescence analysis.

Введение

Органические волокнистые полимерные сорбенты широко применяются для извлечения и определения ионов тяжёлых металлов в природных и промышленных объектах. Они характеризуются высокой механической и химической устойчивостью, а также позволяют одновременно концентрировать и определять ионы металлов. При комплексообразовании наблюдается изменение окраски сорбента, что обеспечивает визуальный контроль процесса. Важным преимуществом является возможность иммобилизации органических аналитических реагентов в твёрдой фазе [20]. Для концентрирования определяемых ионов применяют различные сорбционные схемы, включающие их сорбцию на носителе с иммобилизованным органическим реагентом и последующее образование окрашенного комплекса. Эффективность сорбционного процесса оценивают по времени установления равновесия, объёму анализируемого раствора и массе сорбента. Важное значение также имеют постоянство температуры и концентрации солевого фона [7]. Изучены условия иммобилизации пиридилазорезорцина на полимерном сорбенте PPD-1 и сорбционно-спектрофотометрического определения Ni(II) при pH 5–6 [10]. Природные и синтетические волокна эффективно применяются в качестве сорбентов для очистки воды от ионов металлов [3]. Карбоксиметилцеллюлоза и карбамидоформальдегидные полимеры перспективны для иммобилизации реагентов и сорбции ионов металлов [2, 9]. Полиакрилонитрильные, PES/PDA, хитозановые и другие полимерные волокнистые сорбенты эффективно применяются для иммобилизации реагентов, сорбции и концентрирования ионов металлов [1, 8, 25, 26]. Химически модифицированные силикатные и дитиокарбаматные сорбенты обеспечивают эффективное извлечение и определение благородных металлов с высокой чувствительностью [16]. Иммобилизация органических реагентов на полимерных сорбентах способствует повышению селективности и чувствительности определения тяжёлых металлов, снижению влияния мешающих компонентов и расширению диапазона кислотности среды [17, 24]. Ионы серебра спектрофотометрически определяли с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице. Предел обнаружения ионов серебра в твёрдой фазе составил 0,01 мг/л [19].

Функционально активные полимеры благодаря наличию функциональных групп широко применяются для получения материалов с заданными свойствами [14]. На основе модифицированных полиакрилонитрильных волокон были получены сорбенты PPA-1 и PPF-1, на которые иммобилизовали сульфосалициловую кислоту и разработали сорбционно-атомно-абсорбционный метод определения Fe(III) с пределом обнаружения 0,01 мкг/л [18]. Также изучены условия иммобилизации висмутола-2 на полимерных волокнистых сорбентах ПАН, GMDA, PPM-1 и PPA-1 [15]. Разработаны сорбционно-спектрофотометрические методы определения ионов Cd(II), Mn, Al и Bi(III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных на полимерных волокнистых сорбентах. Определены оптимальные условия комплексообразования иммобилизованных реагентов с ионами металлов [5, 6, 11, 12, 21–23, 27]. Показана эффективность сульфарсазена для определения Pb(II) и Zn(II), а также нитразина для сорбционно-спектрофотометрического определения Ni(II) [4, 13]. Иммобилизация органических реагентов на полимерных

сорбентах способствует повышению чувствительности, селективности и экспрессности анализа, что подтверждает перспективность их применения для определения ионов тяжёлых металлов.

Материалы и методы

Кислотность среды растворов измеряли с использованием потенциометрического иономера «Mettler-Toledo AG» и иономера «И-130». Абсорбционные спектры регистрировали на спектрофотометрах «EMC-30PC-UV» и «UV-5100 UV-VIS». Инфракрасные спектры реагента, носителя, иммобилизованных соединений и образовавшегося комплекса регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «Bruker Invenio S-2021». Для измерения спектров отражения света веществ в твердой фазе использовали спектрофотометр «X-Rite Eye-One Pro». Кроме того, для подтверждения образования комплекса иона металла с органическим реагентом в растворе использовали высокоэффективный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр производства «Applied Rigaku Technologies, Inc.» Были исследованы несколько полимерных волокнистых сорбентов. Для выбранных волокнистых сорбентов определяли статическую и динамическую обменную емкость (СОЕ, мг-экв/г), после чего их использовали в качестве твердофазных волокнистых носителей в дальнейших исследованиях.

Для определения статической обменной емкости 0,2000 г волокнистого носителя взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и помещали в стакан. Затем добавляли 20 см³ 0,1 М раствора соляной кислоты и оставляли для набухания на 24 ч. После этого раствор отделяли фильтрованием, отбирали 10 мл аликвотной части и титровали 0,1 М раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого. Для определения динамической обменной емкости взвешенную навеску сорбента помещали в специальную колонку диаметром 10 мм. Через колонку с определенной скоростью пропускали 1,0 М раствор HCl. После завершения процесса волокнистый сорбент промывали дистиллированной водой до достижения pH 7. Затем отбирали аликвотную часть объемом 25 см³ и титровали 0,1 М раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого. Выбор носителя для сорбции является одним из основных этапов исследования, поскольку не все органические реагенты способны эффективно иммобилизоваться на поверхности носителя. Поэтому необходимо правильно подобрать условия и способ иммобилизации. В ходе исследования изучали условия иммобилизации органического реагента Арсеназо III на полимерных волокнистых носителях SMA-1, PPA-1 и PPM-1.

Для этого из каждого полимерного волокнистого носителя брали навеску массой 0,2000 г, помещали в отдельные стаканы объемом 50 мл и выдерживали в 0,1 М растворе HCl в течение 24 ч. По истечении суток волокнистые носители промывали 4–5 раз бидистиллированной водой, после чего проводили процесс иммобилизации органического реагента на активированных волокнистых носителях. Комплексообразование иммобилизованного на волокне Арсеназо III с ионами Pb^{2+} изучали в двух режимах: динамическом и статическом. В динамическом режиме для сорбционного концентрирования растворы металла объемом от 10 до 200 мл пропускали при комнатной температуре через микроколонку, содержащую 0,2 г сорбента, со скоростью 1–10 мл/мин. Перед проведением концентрирования сорбент в микроколонке предварительно уравновешивали раствором при

соответствующих значениях pH, оптимальных для концентрирования ионов металла. Скорость пропускания растворов при проведении концентрирования поддерживали постоянной. Статическую сорбцию проводили в лабораторных условиях в специальных герметично закрывающихся стеклянных емкостях. Для создания необходимой кислотности среды при проведении статической сорбции использовали различные минеральные кислоты, щелочи и буферные растворы. Растворы для проведения сорбционных экспериментов готовили с использованием бидистиллированной воды. Процессы сорбции ионов металлов проводили при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Оптическую плотность иммобилизованных реагентов измеряли с использованием спектрофотометра «X-Rite Eye-One Pro». Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рисунках 1–2.

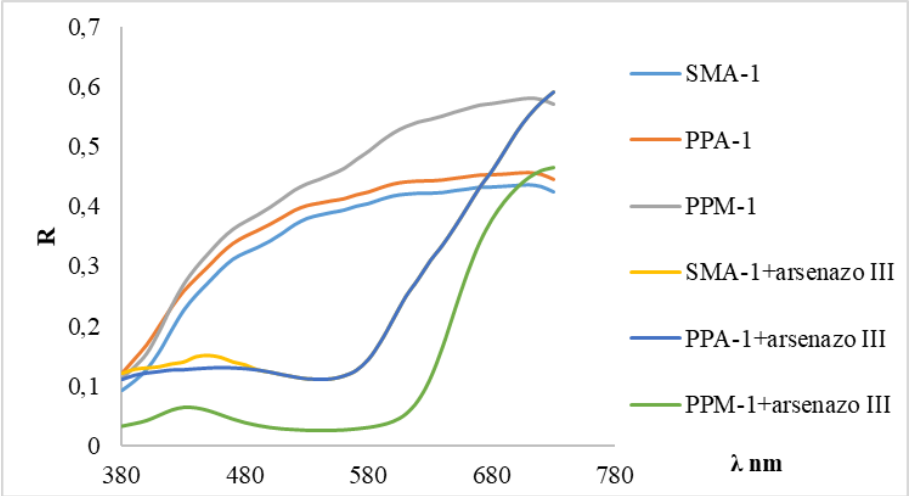


Рисунок 1. Спектры отражения света до и после иммобилизации Арсеназо III на различных сорбентах (SMA-1, PPA-1 и PPM-1)

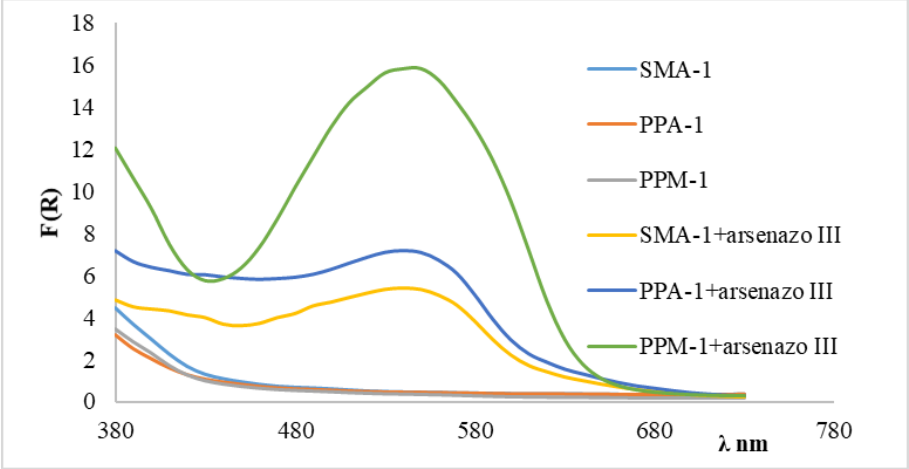


Рисунок 2. Спектры отражения света Арсеназо III, иммобилизованного на различных сорбентах (SMA-1, PPA-1 и PPM-1), в представлении функции Кубелки–Мунка

Таблица 1. Зависимость оптической плотности реагента от природы носителя

№	Тип носителя	F(R) arsenazo-III
1	SMA-1	5,33
2	PPA-1	7,11
3	PPM-1	15,83

Зависимость иммобилизации от времени. Для изучения зависимости иммобилизации Арсеназо III на волокне ППМ-1 от времени волокно выдерживали в растворе реагента с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М в течение 1–50 минут, после чего измеряли аналитические сигналы. Полученные результаты представлены в таблице 2 и на рисунке 3.

Таблица 2. Зависимость иммобилизации Арсеназо III на волокне ППМ-1 от времени

$t_{min.}$	5	7,5	10	15	20	23	30	40	50
F(R) arsenazo III	7,19	10,53	14,62	15,76	15,85	15,89	15,95	16,17	16,05

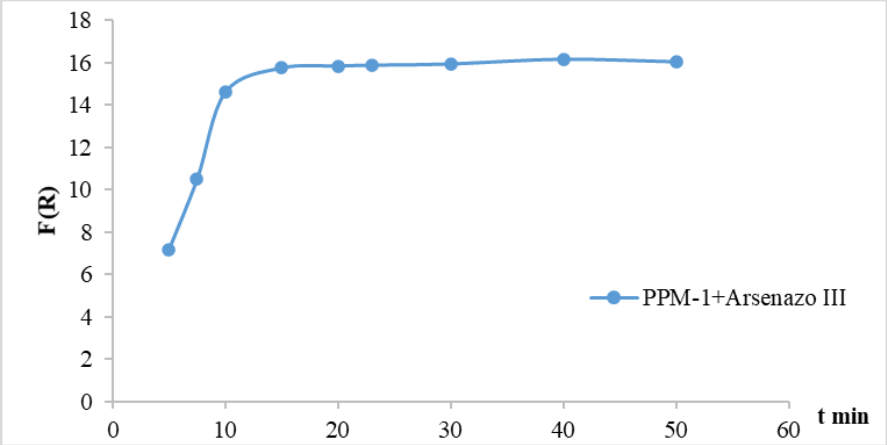


Рисунок 3. Зависимость иммобилизации реагента Арсеназо III на волокне ППМ-1 от времени

Рентгенофлуоресцентный спектр Арсеназо III, иммобилизованного на сорбенте ППМ-1, характеризуется появлением спектральной линии, соответствующей мышьяку, которая отсутствует в спектре исходного сорбента (рис. 4). В рентгенофлуоресцентном спектре комплекса наблюдается характерная спектральная линия свинца, что подтверждает взаимодействие иммобилизованного реагента с ионами свинца (рис. 5).

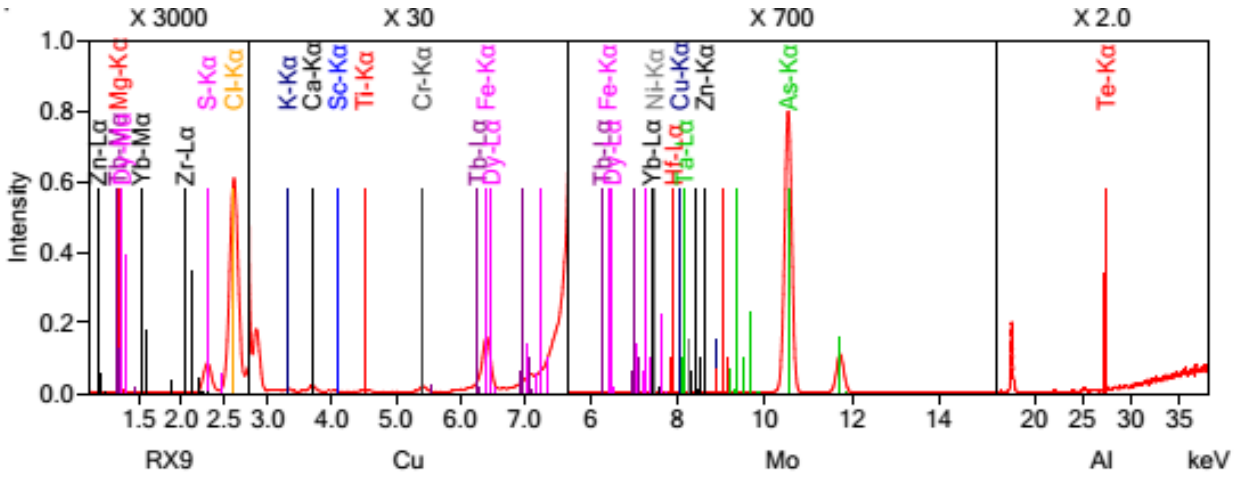


Рисунок 4. Рентгенофлуоресцентный спектр иммобилизованного Арсеназо III

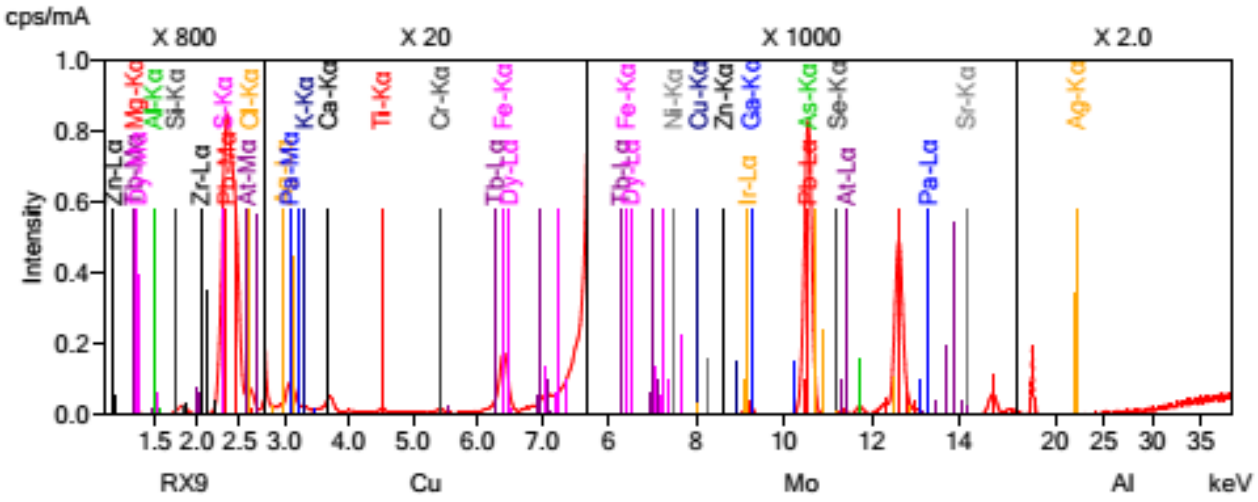


Рисунок 5. Рентгенофлуоресцентный спектр комплексного соединения ионов свинца(II) с иммобилизованным реагентом Арсеназо III

Заключение

На основании результатов, полученных в ходе исследования, сделаны следующие выводы:

1. Для иммобилизации органического реагента был выбран волокнистый носитель ППМ-1 с высокой сорбционной емкостью, а также установлены оптимальные условия иммобилизации реагента Арсеназо III.

2. Получено комплексное соединение ионов свинца(II) с иммобилизованным реагентом Арсеназо III и установлены оптимальные условия его образования.

3. Комплексообразующие свойства исследованы методом спектроскопии диффузного отражения.

4. Для подтверждения образования комплекса и изучения его состава исходные вещества и полученные продукты были исследованы методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Список литературы

1. Abednatanzi S., Abbasi A., Masteri-Farahani M. Post-synthetic modification of nanoporous Cu3(BTC)2 metal-organic framework via immobilization of a molybdenum complex for selective epoxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – T. 399. – P. 10–17.
2. Azmi N.D., Saat M.N., Annuar M.S.M. Kinetic hydrolysis of cellulose biopolymer by carbon nanotubes immobilized cellulase // Journal of Advanced Research in Applied Sciences and Engineering Technology. – 2023. – T. 30, № 3. – P. 325–333.
3. Candido I.C.M., Pires I.C.B. de Oliveira H.P. Natural and synthetic fiber-based adsorbents for water remediation // CLEAN – Soil, Air, Water. – 2021. – T. 49, № 6. – Art. 2000189.
4. Daminov O.O., Mengboyev O.A. The Determination of Pb(II) Ion with a Novel, Highly Efficient Immobilized Arsenazo III in a Polymer Matrix // Journal of Scientific & Industrial Research. – 2026. – T. 85, № 3. – P. 199–210.
5. Davronova N.F., Smanova Z.A. Development of a sorption-spectroscopic method for detecting cobalt (II) ion in environmental objects using immobilized nitroso R salt reagent // Science and Innovation. – 2024. – T. 3, № 11. – P. 54–59.
6. Davronova N.F., Smanova Z.A. Madatov O‘.A. Immobillangan metil timol ko‘ki temir(III) ioni uchun analitik reagent sifatida // O‘zbekiston Milliy universiteti xabarlari. – 2024. – P. 342–344.
7. Evstratova K.I., Belyaev A.P., Chukhno A.S. Raschetnyy praktikum po fizicheskoy khimii: uchebnoe posobie / pod red. A.P. Belyaeva. 48 s. – SPb.: Izdatelstvo SPKhFA, 2006. – 48 P.
8. Kaleekkal N.J., Purushothaman M., Nandu G. Applications of electrospun membranes immobilized with biosorbents for the removal of contaminants // Biosorption for Wastewater Contaminants. – 2022. – P. 167–184.
9. Kasimov Sh.A., Turaev Kh.Kh., Dzhalilov A.T., Babamuratov B.E., Ishonkulova M.M., Muminova Sh.N. Kislotno-osnovnye svoystva kovalentno immobilizovannogo azot, serosoderzhashchego liganda i koordinatsionnye soedineniya s tsinkom // Fan va texnologiyalar taraqqiyoti. – 2021. – № 5.
10. Khalilova L.M., Smanova Z.A. Sorbtsionno-spektrofotometricheskoe izuchenie reaktsii kompleksoobrazovaniya nikelya azoreagentom PAR-solyu // Science and Innovation. – 2022. – T. 1, № 12. – P. 227–235.
11. Madatov U.A. et al. Sorption spectrophotometric determination of cadmium(II) ions using a sodium salt of 4-nitro-2-arsenobenzene-1,4-diamino-azobenzene-4-sulfonic acid // O‘zbekiston Kimyo Jurnali. – 2024. – № 1.
12. Madatov U., Rakhimov S., Shahidova D., Smanova Z., Lal B., Berdimurodov E. A new, green, highly effective procedure for manganese determination using alizarin-3-methylamino-N,N-diacetic acid immobilised on a polymer matrix // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2024. – T. 104, № 18. – P. 6864–6885.
13. Madatov U. et al. Sorption-Spectrophotometric Determination of Ni(II) Ions in Aqueous Samples Based on the Immobilization of Nitrazine Reagent on a Polymer Fiber. – 2026.

14. Maksumova O.S., Pulatova F.A. Sintez i svoystva chetvertichnykh ammonievykh soedineniy: monografiya. – P. 6–20. – 2021.
15. Mirkhamidovich M.R. et al. Sorbtsion-spectroscopic determination of rhenium ion in industrial waste of “OLMALIK KMK” JSC using organic reagent // Galaxy International Interdisciplinary Research Journal. – 2023. – T. 11, № 10. – P. 209–211.
16. Parfenova V.V. Kontsentrirovanie i sorbtsionno-spektroskopicheskoe opredelenie blagorodnykh metallov i reniya s ispolzovaniem silikagelya, khimicheski modifitsirovannogo serosoderzhashchimi gruppami: dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata khimicheskikh nauk: spetsialnost 02.00.02. – 187p. – 2018.
17. Rakhimov S.B., Inatova M.S., Turambetova A.K., Smanova Z.A., Gafurova D.A. 3-Gidroksi-4-nitrozo-2-naftoy kislotasi yordamida temir(II) ionlarini sorbtsion-fotometrik aniqlash // Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali. – 2019. – № 2. – P. 38–42.
18. Ruzmetov U.U. et al. Sorbtsionno-atomno-absorbtsionnoe opredelenie zheleza v vodakh // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – 2023. – T. 89, № 12.
19. Ryabchenko K.V., Yanovskaya E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu. Kompleksoobrazovanie perekhodnykh metallov s 8-oksikhinolinom, khimicheski zakreplennym na poverkhnosti kompozita silikagel–polianilin // Zhurnal neorganicheskoy khimii. – 2013. – T. 58, № 3. – P. 413–419.
20. Smanova Z.A., Inatova M.S., Alimova D. Immobilizovannye reagenty dlya opredeleniya ionov metallov // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2016. – № 1–2.
21. Smanova Z., Normatov B., Ahmadjonov U., Rakhimov S., Shodmonov B., Berdimurodov E. B Wan Nik W.M.N., Eliboev I., Ziyayeva G.K., Baigenzhenov O., Hosseini-Bandegharaei A. Sorption-spectrophotometric determination of bismuth ion (III) using immobilised xylenol orange on modified polyacrylonitrile // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2025. – T. 105, № 17. – P. 5859–5879. – DOI: 10.1080/03067319.2024.2405067.
22. Smanova Z. et al. Sorption-spectrophotometric determination of bismuth ion (III) using immobilised xylenol orange on modified polyacrylonitrile // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2025. – T. 105, № 17. – P. 5859–5879.
23. Sorption–spectrophotometric determination of lead and zinc ions in agroecosystem samples using immobilised sulfarsazen // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2025. – P. 112–128.
24. Usmanova Kh.U., Rakhimov S.B., Ermatova O.A., Ziyaev D.A., Smanova Z.A. Opredelenie volframa metodom tverdofaznoy spektroskopii s primeneniem immobilizovannogo morina // O‘zbekiston Kimyo Jurnali. – 2020. – № 3. – P. 45–50.
25. Vincent T., Vincent C., Guibal E. Immobilization of metal hexacyanoferrate ion-exchangers for the synthesis of metal ion sorbents – a mini-review // Molecules. – 2015. – T. 20, № 11. – P. 20582–20613.
26. Wei Z. et al. A high Cr(VI) absorption efficiency and easy recovery adsorbent: electrospun polyethersulfone/polydopamine nanofibers // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – T. 138, № 27. – Art. 50642.

27. Yakhshieva Z.Z. et al. Development of methods for the determination of aluminum in water // Journal of Survey in Fisheries Sciences. – 2023. – T. 10, № 2. – P. 3322–3337.

Статья поступила в редакцию: 23.09.2026
Статья принята к публикации: 01.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 66.014

Магнитное обогащение глауконитовой руды месторождения Чанги: распределение K_2O и Fe_2O_3 между продуктами сепарации

Мирсалимова Саодат Рахматжановна
канд. хим. наук, проф.
кафедры Химической инженерии, Ферганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Фергана
Ортикова Сафие Саидмамбиевна
д-р философии, доц.
кафедры Химической инженерии, Ферганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Фергана
Турдиалиев Умид Мухтаралиевич
д-р техн. наук, проф.
кафедры Материаловедение и химическая инженерия, Андижанский государственный технический институт
Республика Узбекистан, г. Андижан
Орипова Зарнигор Маткулбек кизи
докторант (PhD)
кафедры Материаловедение и химическая инженерия, Андижанский государственный технический институт
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: zarnigorxonoripova@gmail.com

Magnetic beneficiation of glauconite ore from the Changi deposit: distribution of K_2O and Fe_2O_3 among separation products

Mirsalimova Saodat Rakhmatjanovna
candidate of Chemical Sciences, Professor
Department of Chemical Engineering, Fergana State Technical University
Republic of Uzbekistan, Fergana
Ortikova Safie Saidmambievna
PhD in Chemical Sciences, Associate Professor
Department of Chemical Engineering, Fergana State Technical University
Republic of Uzbekistan, Fergana
Turdialiyev Umid Mukhtaralievich
doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Materials Science and Chemical Engineering, Andijan State Technical Institute
Republic of Uzbekistan, Andijan

Библиографическое описание: Магнитное обогащение глауконитовой руды месторождения Чанги: распределение K_2O и Fe_2O_3 между продуктами сепарации // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Мирсалимова С.Р. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23536

Oripova Zarnigor Matkulbek qizi
PhD Student
Department of Materials Science and Chemical Engineering, Andijan State Technical Institute
Republic of Uzbekistan, Andijan

Аннотация

В статье представлены результаты исследования магнитного обогащения глауконитовой руды месторождения Чанги в Узбекистане с целью оценки перераспределения K_2O и Fe_2O_3 между продуктами сепарации и определения возможности получения обогащенного калийсодержащего агроминерального сырья. Исходную руду предварительно сушили, дробили и измельчали, после чего выполняли ситовую классификацию и магнитное разделение с использованием постоянного неодимового магнита NdFeB. Наибольший выход после измельчения пришелся на фракцию −0,150+0,075 мм и составил 39,60 %. Химический состав исходного материала и продуктов сепарации оценивали методом рентгенофлуоресцентного анализа; дополнительно использовали энергодисперсионный анализ. Установлено, что содержание K_2O в исходной руде составляло 1,20 %, тогда как в немагнитной фракции оно повысилось до 2,14 %, что соответствует относительному увеличению концентрации примерно на 78 %. Одновременно содержание Fe_2O_3 в магнитной фракции увеличилось до 48,7 %, а в немагнитной снизилось до 38,2 % по сравнению с 47,8 % в исходном материале. Полученные результаты свидетельствуют о селективном перераспределении железосодержащих компонентов при магнитной сепарации и показывают возможность получения немагнитного продукта с повышенным относительным содержанием калия. Для окончательной оценки технологической эффективности необходимы материальный баланс, расчет извлечения компонентов и расширенная минералогическая характеристика.

Abstract

The article presents the results of magnetic beneficiation of glauconite ore from the Changi deposit in Uzbekistan, aimed at evaluating the redistribution of K_2O and Fe_2O_3 between the separation products and assessing the possibility of obtaining enriched potassium-bearing agromineral raw material. The ore was preliminarily dried, crushed and ground, followed by sieve classification and magnetic separation using a permanent NdFeB neodymium magnet. The highest yield after grinding was obtained for the −0.150+0.075 mm fraction and amounted to 39.60 %. The chemical composition of the initial material and separation products was evaluated by X-ray fluorescence analysis, with additional energy-dispersive analysis. The K_2O content in the initial ore was 1.20 %, whereas it increased to 2.14 % in the non-magnetic fraction, corresponding to an approximately 78 % relative increase in concentration. At the same time, Fe_2O_3 increased to 48.7 % in the magnetic fraction and decreased to 38.2 % in the non-magnetic fraction compared with 47.8 % in the initial material. The results indicate selective redistribution of iron-bearing components during magnetic separation and demonstrate the possibility of obtaining a non-magnetic product with an increased relative potassium content. A complete material balance, component recovery calculations and expanded mineralogical characterization are required for a final assessment of the technological efficiency of the process.

Ключевые слова: глауконит, месторождение Чанги, магнитная сепарация, оксид калия, оксид железа (III), Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

Keywords: glauconite, Changi deposit, magnetic separation, potassium oxide, iron (III) oxide, X-ray fluorescence (XRF) analysis.

Введение

Обеспечение сельскохозяйственных культур доступными формами калия является одной из актуальных задач современного земледелия, поскольку калий относится к основным макроэлементам питания растений и участвует в регулировании водного режима, ферментативной активности, транспорта ассимилятов и устойчивости растений к стрессовым факторам. Одновременно современное сельское хозяйство сталкивается с необходимостью повышения эффективности использования минеральных ресурсов и поиска альтернативных источников элементов питания. В этой связи возрастает интерес к природным силикатным минералам как потенциальным источникам калия для сельскохозяйственного производства. Международные исследования рассматривают глауконит как перспективный калийсодержащий агроминеральный ресурс, однако отмечают его сравнительно низкую растворимость и медленное высвобождение калия, что ограничивает непосредственную эффективность необогащенного сырья [8, 2, 9, 4].

Глауконит представляет собой калийсодержащий слоистый алюмосиликат, в структуре которого калий преимущественно находится в межслоевом пространстве. Благодаря этому глауконит может рассматриваться как источник калия пролонгированного действия. Вместе с тем природные глауконитовые руды являются полиминеральными системами и, кроме глауконита, могут содержать кварц, полевые шпаты, глинистые и железосодержащие минералы. Поэтому эффективность использования такого сырья в качестве агроминерального материала определяется не только общим содержанием K_2O, но и степенью раскрытия минеральных агрегатов, гранулометрическим составом, минеральными ассоциациями и формой нахождения калия [8, 3, 4, 9].

Современные международные исследования показывают, что предварительное физическое обогащение является одним из перспективных направлений повышения качества глауконитового сырья. В частности, дробление, измельчение, классификация по крупности и магнитная сепарация применяются для удаления пустой породы и железосодержащих компонентов и повышения относительной концентрации глауконитовой составляющей [2, 7]. На примере глауконитовых пород месторождения Bakchar было показано, что сочетание гранулометрической классификации и магнитного разделения позволяет существенно повысить содержание глауконита и K_2O в целевом продукте [7]. Аналогичные исследования глауконитового сырья Индии показали возможность повышения содержания K_2O посредством физического обогащения перед последующей химической переработкой [9].

Однако анализ современных публикаций показывает, что между физическим обогащением глауконита и его последующей химической активацией существует важная технологическая проблема. Простое кислотное выщелачивание может обеспечивать низкое извлечение калия, тогда как более высокая степень его мобилизации (повышения подвижности калия) в ряде исследований достигалась с использованием термической

обработки, кислотного выщелачивания или их комбинации [4, 7, 9]. Например, для некоторых глауконитовых пород прямое кислотное выщелачивание обеспечивало ограниченное извлечение калия, тогда как предварительная термическая активация существенно повышала степень его перехода в раствор [9, 4].

В то же время представляет интерес развитие более энергоэффективных физических методов предварительной подготовки глауконитового сырья. Исследования механической активации показывают, что интенсивное измельчение способно изменять дисперсность, удельную поверхность, структурные характеристики и катионообменные свойства глауконита, что создает предпосылки для повышения доступности калия без обязательного применения высокотемпературной обработки [3]. Таким образом, научно обоснованный выбор условий измельчения и магнитного разделения может рассматриваться как важный этап получения обогащенного калийсодержащего агроминерального сырья.

Для Узбекистана данная проблема имеет особое значение в связи с наличием местных глауконитсодержащих ресурсов, потенциал которых для получения отечественного агроминерального сырья изучен недостаточно. Одним из перспективных объектов является месторождение Чанги, расположенное в Паркентском районе Ташкентской области.По опубликованным данным, глауконитсодержащие песчаники данного месторождения характеризуются значительными запасами и сложным полиминеральным составом [1]. Наличие в руде глауконита наряду с кварцем, полевыми шпатами, глинистыми и железосодержащими компонентами обусловливает необходимость проведения предварительного обогащения перед дальнейшим использованием материала в производстве калийсодержащих и комплексных удобрений.

Несмотря на наличие международных исследований по физическому и химическому обогащению глауконитовых руд, распределение K_2O и Fe_2O_3 между продуктами магнитной сепарации именно глауконитсодержащей руды месторождения Чанги остается недостаточно изученным. В частности, представляет научный и практический интерес установить, насколько магнитное разделение позволяет удалить железосодержащую составляющую и одновременно повысить относительную концентрацию калия в немагнитном продукте. Решение этой задачи позволит обосновать возможность использования местного глауконитового сырья в качестве промежуточного агроминерального продукта.

Цель исследования — установить закономерности распределения K_2O и Fe_2O_3 между магнитной и немагнитной фракциями глауконитсодержащей руды месторождения Чанги после механической подготовки и магнитной сепарации, а также оценить перспективность использования полученной немагнитной фракции в качестве обогащенного калийсодержащего агроминерального сырья.

Материалы и методы

В качестве исходного материала использовали глауконитсодержащую руду месторождения Чанги, расположенного в Паркентском районе Ташкентской области [1]. Образец предварительно вручную отсортировали и подготовили навеску массой 200 г. Для удаления физически связанной влаги материал сушили при 105 °C. После сушки масса образца составила около 190 г, что соответствует потере примерно 5 %.

Первичное дробление выполняли на щековой дробилке J-100×100. Далее материал подвергали тонкому измельчению в ножевой мельнице IKA M20 при частоте вращения 20 000 об/мин. После измельчения проводили ситовой анализ с использованием сит 3,15; 2,50; 1,70; 0,50; 0,150 и 0,075 мм. Выход каждой фракции рассчитывали как отношение массы отдельной фракции к исходной массе анализируемой навески.

Для магнитного разделения использовали постоянный неодимовый магнит NdFeB марки N42 с поверхностной напряженностью магнитного поля около 0,5 Т. Материал распределяли тонким слоем на стеклянной поверхности, а магнит перемещали на расстоянии около 10 мм от образца в течение 5 мин при ручном перемешивании. Для повышения полноты разделения процедуру повторяли три раза. В результате получали магнитную и немагнитную фракции.

Химический состав определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (рис.), дополнительно использовали энергодисперсионный анализ [5, 6]. Особое внимание уделяли содержанию K_2O и Fe_2O_3 как показателям, характеризующим агрохимическую ценность и эффективность удаления железосодержащих компонентов. В интерпретации результатов учитывали, что спектральные методы, приведенные в исходном исследовании, имеют преимущественно полуколичественный характер.

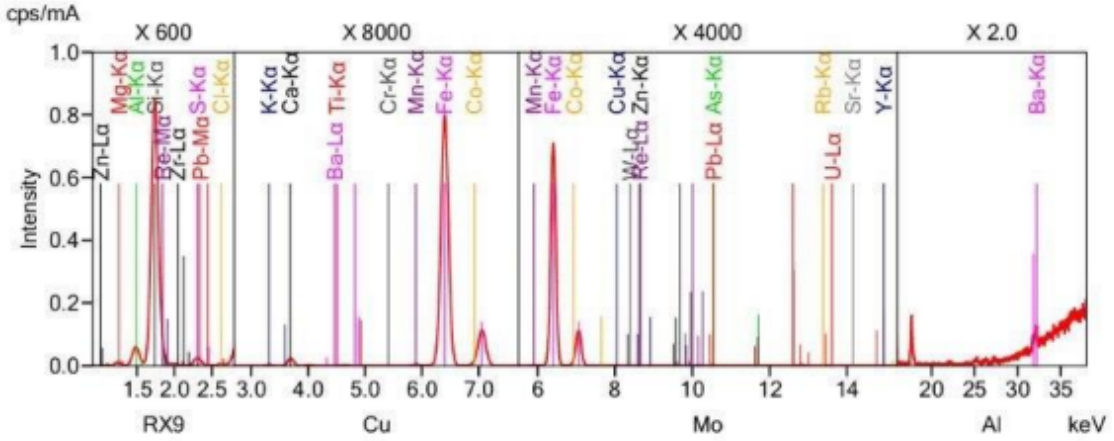


Рисунок 1. Спектральный анализ природного глауконита

Результаты и обсуждения

После измельчения руда интенсивно переходила в тонкодисперсное состояние. Наибольший выход пришелся на фракцию −0,150+0,075 мм и составил 39,60 %. Доля фракции −1,7+0,5 мм составила 18,78 %, −0,5+0,150 мм — 14,13 %, −2,5+1,7 мм — 8,03 %, −3,15+2,5 мм — 5,58 %, а фракции +3,15 мм — 12,06 %. Полученное распределение показывает, что исходный материал сравнительно легко дезинтегрируется при механическом воздействии.

Таблица 1. Значения

Фракция, мм	Масса, гр	Выход, %
+3,15	9,65	12,06
-3,15+2,50	4,4623	5,58

Фракция, мм	Масса, гр	Выход, %
-2,50+1,70	6,4235	8,03
-1,70+0,50	15,0215	18,78
-0,50+0,150	11,3013	14,13
-0,150+0,075	31,6775	39,60

Высокая доля тонкой фракции имеет технологическое значение, поскольку уменьшение размера частиц повышает степень раскрытия минеральных агрегатов и создает более благоприятные условия для последующего магнитного разделения [9,4]. В исследовании именно тонкодисперсный материал рассматривался как перспективный объект дальнейшего физико-химического анализа.

Исходная руда характеризовалась содержанием K_2O 1,20 % и Fe_2O_3 47,8 %. После магнитного разделения химический состав продуктов изменился. В магнитной фракции содержание Fe_2O_3 достигло 48,7 %, что подтверждает концентрирование железосодержащих компонентов. В немагнитном продукте содержание Fe_2O_3 составило 38,2 %, а K_2O — 2,14 %. Таким образом, целевая немагнитная фракция характеризовалась более высоким относительным содержанием K_2O по сравнению с исходным материалом и меньшим содержанием Fe_2O_3.

Таблица 2. Значения

Продукт	K_2O, %	Fe_2O_3, %	Основная характеристика
Исходная руда	1,20	47,8	Исходный полиминеральный материал
Магнитная фракция	1,20	48,7	Обогащена железосодержащими компонентами
Немагнитная фракция	2,14	38,2	Повышенное относительное содержание K_2O

Полученные данные указывают на селективный характер магнитного разделения. Повышение содержания Fe_2O_3 в магнитной фракции связано с переходом в нее железосодержащих минералов и фаз с повышенной магнитной восприимчивостью [9,4]. Одновременно снижение содержания Fe_2O_3 в немагнитной фракции свидетельствует о частичном удалении железистых компонентов из целевого продукта. Особенно важным результатом является увеличение содержания K_2O в немагнитной фракции до 2,14 %. По сравнению с исходными 1,20 % это соответствует относительному повышению концентрации K_2O примерно в 1,78 раза, или примерно на 78 %. При этом данный показатель следует трактовать как изменение концентрации в продукте, а не как извлечение всего калия из исходной руды: для расчета истинного извлечения необходимы массы исходного материала и обеих продуктов сепарации.

Снижение Fe_2O_3 с 47,8 до 38,2 % в немагнитной фракции соответствует уменьшению концентрации примерно на 9,6 процентного пункта, или приблизительно на 20,1 % относительно исходного значения. В магнитном продукте Fe_2O_3 составило 48,7 %. Это подтверждает направленное концентрирование железосодержащей составляющей магнитным методом.

С технологической точки зрения полученная немагнитная фракция представляет интерес как промежуточное агроминеральное сырье. Сохранение калия в алюмосиликатной части материала принципиально важно для дальнейшего получения удобрений пролонгированного действия. В то же время магнитная фракция не должна рассматриваться только как отход: ее повышенное содержание железа может быть основанием для отдельной оценки возможности использования в качестве железосодержащей минеральной добавки или другого функционального материала.

Следует учитывать ограничения проведенного исследования. XRF/EDS-данные характеризуют химический состав и распределение элементов, но не позволяют полностью установить кристаллические фазы. Для более строгой минералогической интерпретации необходимы XRD, SEM-EDS и, при необходимости, термический анализ. Кроме того, для количественной оценки эффективности сепарации необходимы материальный баланс, выход магнитной и немагнитной фракций, а также расчет извлечения K_2O и Fe_2O_3.

На основании полученных результатов предлагаемая последовательность подготовки глауконитовой руды может быть представлена следующим образом: исходная руда → сушка → дробление → тонкое измельчение → ситовая классификация → выбор тонкой фракции → магнитная сепарация → магнитный продукт + немагнитный продукт. Такая схема не предусматривает термического обжига и может рассматриваться как физический этап предварительного обогащения. Немагнитный продукт с повышенным содержанием K_2O может быть направлен на последующую активацию или использован как минеральная основа для получения комплексных удобрений. В соответствии с дальнейшим направлением исследований к нему могут добавляться фосфорсодержащие компоненты и азотные соединения. Однако рецептуру конечного удобрения следует оптимизировать уже после установления полного химического и минералогического состава обогащенного продукта.

Для следующего этапа целесообразно определить выход каждого продукта сепарации и составить полный материальный баланс. Это позволит перейти от сравнения концентраций к количественной оценке извлечения: определить, какая доля исходного K_2O сохраняется в немагнитном продукте и какая доля Fe_2O_3 переводится в магнитный концентрат. Такой подход существенно усилит доказательность технологической эффективности процесса.

Заключение

Исследовано магнитное обогащение глауконитовой руды месторождения Чанги. Ситовой анализ показал преобладание тонкой фракции −0,150+0,075 мм с выходом 39,60 %. Магнитная сепарация обеспечила перераспределение железосодержащих компонентов между продуктами разделения. В магнитной фракции содержание Fe_2O_3 достигло 48,7 %, тогда как в немагнитной фракции оно составило 38,2 %. Содержание K_2O в немагнитном продукте достигло 2,14 % против 1,20 % в исходной руде.

Таким образом, магнитная сепарация является перспективной предварительной операцией для повышения относительной концентрации калия и снижения содержания железа в целевой немагнитной фракции глауконитового сырья. Полученный продукт может рассматриваться как перспективная минеральная основа для дальнейшей разработки

калийсодержащих и комплексных удобрений. Для окончательной оценки эффективности процесса необходимы материальный баланс, расчет извлечения компонентов и расширенная минералогическая характеристика с применением XRD.

Список литературы

1. Beskrovny Yu. V., Veretennikov G.G., Galkina N.V., Ibadullaev S.I., Mirkhodjaev I.M. Glauconite Deposits of Changi and Prospects for Its Use. – Tashkent: Fan Publishing House, 1970. – 54 P.
2. Franzosi C., Castro L.N., Celeda A.M. Technical Evaluation of Glauconies as Alternative Potassium Fertilizer from the Salamanca Formation, Patagonia, Southwest Argentina // Natural Resources Research. – 2014. – T. 23, № 3. – P. 311–320.
3. Guggenheim S. et al. Summary of Recommendations of the AIPEA Nomenclature Committee // Clays and Clay Minerals. – 2007. – T. 55, № 6. – P. 644–648.
4. Huggett J.M. Glauconite // Encyclopedia of Geology. Vol. 3. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – T. 3. – P. 542–548.
5. ISO 22309:2011. Microbeam Analysis – Quantitative Analysis Using Energy-Dispersive Spectrometry (EDS) for Elements with an Atomic Number of 11 (Na) or Above. – Geneva: ISO, 2011. – 22 P.
6. ISO 12677:2011. Chemical Analysis of Refractory Products by XRF – Fused Cast Bead Method. – Geneva: ISO, 2011. – 75 P.
7. Karimi E., Abdolzadeh A., Sadeghipour H.R., Aminei A. The Potential of Glauconitic Sandstone as a Potassium Fertilizer for Olive Plants // Archives of Agronomy and Soil Science. – 2012. – T. 58, № 9. – P. 983–993.
8. McRae S.G. Glauconite // Earth-Science Reviews. – 1972. – T. 8, № 4. – P. 397–440.
9. Odin G.S. Green Marine Clays: Oolitic Ironstone Facies, Verdine Facies, Glaucony Facies and Celadonite-Bearing Facies: A Comparative Study. – Amsterdam: Elsevier, 1988. – 445 P.
10. Rudmin M., Abdullayev E., Ruban A., Buyakov A., Soktoev B. Mechanochemical Preparation of Slow Release Fertilizer Based on Glauconite–Urea Complexes // Minerals. – 2019. – T. 9, № 9. – Art. 507. – P. 1–10.

Статья поступила в редакцию: 14.10.2026
Статья принята к публикации: 22.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 666.94+628.4

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23606

Получение клинкерных композиций на основе техногенных отходов

Отакузиев Акрамжон Адахамжонович
PhD-докторант
Андижанский государственный технический институт
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: feruzas093@gmail.com

Оразимбетова Гулистан Жаксиликовна
д-р техн. наук, научный руководитель,
Андижанский государственный технический институт
Республика Узбекистан, г. Андижан

Obtaining clinker compositions based on industrial waste

Otakuziyev Akramjon Adakhamjonovich
PhD student
Andijan State Technical Institute
Republic of Uzbekistan, Andijan

Orazimbetova Gulistan Jaksilikovna
doctor of Technical Sciences, Scientific supervisor,
Andijan State Technical Institute
Republic of Uzbekistan, Andijan

Аннотация

В статье исследован процесс получения портландцементного клинкера на основе техногенных отходов - шлака и золы-уноса - в сочетании с природными карбонатным и глинистым компонентами. Приведены химические составы сырьевых компонентов (шлак, известняк, глинистый компонент, зола-унос Бекабадской ТЭС, Узбекистан) и рассмотрены основные модули сырьевой смеси: коэффициент насыщения (КН), силикатный (n) и глинозёмный (p) модули. Показано, что в клинкере, полученном с использованием шлака и золы-уноса, содержание алита (C_3S) возрастает с 58,2 до 62,4 %, содержание белита (C_2S) снижается с 18,5 до 15,0 %; температура обжига уменьшается с 1450 до 1380 °C, удельный расход энергии - с 3,65 до 3,15 МДж/кг, удельный выброс CO_2 - с 0,85 до 0,71 т/т клинкера. Полученные результаты позволяют снизить себестоимость производства цемента и внедрять

Библиографическое описание: Отакузиев А.А., Оразимбетова Г.Ж. Получение клинкерных композиций на основе техногенных отходов // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23606

ресурсосберегающие технологии за счёт эффективного использования отходов. Сопоставление с традиционным составом показывает изменение фазового состава клинкера и снижение энергетических затрат при обжиге. Рассмотрено влияние корректирующих компонентов на соотношение основных клинкерных минералов. Отмечена необходимость дальнейшего исследования физико-механических свойств полученного цемента.

Abstract

The article studies the production of Portland cement clinker from industrial waste - slag and fly ash - combined with natural carbonate and clayey components. The chemical compositions of the raw components (slag, limestone, clayey component, fly ash of the Bekabad thermal power plant, Uzbekistan) are presented, and the main raw-mix moduli are considered: the lime saturation factor (LSF), the silica modulus (n) and the alumina modulus (p). It is shown that in the clinker obtained with slag and fly ash the alite (C_3S) content increases from 58.2 to 62.4 %, while the belite (C_2S) content decreases from 18.5 to 15.0 %; the burning temperature decreases from 1450 to 1380 °C, the specific energy consumption from 3.65 to 3.15 MJ/kg, and the specific CO_2 emission from 0.85 to 0.71 t per tonne of clinker. The results make it possible to reduce the cost of cement production and to introduce resource-saving technologies through the efficient use of industrial waste.

Ключевые слова: шлаковые отходы, клинкер, зола-унос, свойства цемента, химический состав, фазообразование.

Keywords: slag waste, clinker, fly ash, cement properties, chemical composition, phase formation.

Введение

Портландцементный клинкер является основным компонентом цемента, а его качество напрямую зависит от химического и минералогического состава [1; 5]; требования к общестроительным цементам установлены в [3]. Производство клинкера связано с высокими затратами топлива и электроэнергии, а также со значительными выбросами углекислого газа, которые образуются как при сжигании топлива, так и при декарбонизации известняка. В связи с этим всё большее внимание уделяется применению техногенных отходов- металлургических шлаков и зол тепловых электростанций - в качестве компонентов сырьевой смеси, что позволяет одновременно сократить расход природного сырья и утилизировать отходы промышленности [9; 10]. Так, в работе [9] показана возможность синтеза портландцементного клинкера с использованием до 27,5 % золы-уноса и до 35 % доменного шлака взамен части известняка при сохранении гидратационного поведения, сопоставимого с обычным цементом. Вопросы использования промышленных отходов в составе цемента и композиционных материалов, роль оксида кальция и основные стадии производства портландцемента рассмотрены в работах авторов [6,8].

При получении клинкера решающее значение имеют расчёт сырьевой смеси и правильное соотношение основных оксидов — CaO, SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3. Для оценки химического состава и предварительного прогноза свойств клинкера в практике используют

три основных технологических модуля: коэффициент насыщения (КН), характеризующий степень насыщения кремнезёма известью, силикатный модуль (n) и глинозёмный (алюминатный) модуль (p) [1; 4].

Цель работы - изучить возможность получения клинкера на основе техногенных отходов (шлака и золы-уноса), определить рациональные соотношения компонентов сырьевой смеси и оценить влияние состава на фазообразование, а также на энергетические и экологические показатели обжига.

Материалы и методы

В качестве сырьевых компонентов использованы: шлак (техногенный отход промышленности), известняк, глинистый компонент и зола-унос Бекабадской ТЭС. Химический состав компонентов приведён в таблице 1.

Расчёт сырьевой смеси выполняли по модульным характеристикам. Коэффициент насыщения вычисляли по формуле

$$KH = (CaO - 1{,}65 \cdot Al_2O_3 - 0{,}35 \cdot Fe_2O_3) / (2{,}8 \cdot SiO_2) \quad (1)$$

силикатный модуль - по формуле

$$n = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3) \quad (2)$$

глинозёмный модуль - по формуле

$$p = Al_2O_3 / Fe_2O_3 \quad (3)$$

где CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 - массовое содержание соответствующих оксидов в обожжённой (безводной) сырьевой смеси, %.

Минеральный состав клинкера, температуру обжига, удельный расход энергии и удельный выброс CO_2 для предлагаемого состава сопоставляли с показателями клинкера, полученного из традиционного сырья.

Результаты и обсуждение

Химический состав исходных материалов. Результаты химического анализа сырьевых компонентов представлены в таблице 1. Шлак характеризуется высоким содержанием SiO_2 (58,63 %) и Fe_2O_3 (15,62 %) при низком содержании CaO (4,64 %); потери при прокаливании (ППП) у него отсутствуют. Следовательно, шлак выступает как источник кремнезёма и оксида железа и не вносит дополнительных потерь при обжиге. Основным носителем извести служит известняк (CaO - 54,55 %, ППП - 42,61 %). Зола-унос богата SiO_2 (51,07 %) и Al_2O_3 (18,55 %) и может служить алюмосиликатной корректирующей добавкой, а глинистый компонент (SiO_2 - 47,35 %, Al_2O_3 - 10,52 %, ППП – 15,10 %) обеспечивает недостающие кислые оксиды.

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов, мас. %

Компонент	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	SO_3	Сумма	ППП
Шлак	15,62	13,03	4,64	4,55	58,63	н/о	96,41	0
Известняк	0,23	0,52	54,55	0,67	0,53	0,67	99,78	42,61
Глинистый компонент	4,92	10,52	13,16	4,61	47,35	0,82	96,98	15,10
Зола-унос Бекабадской ТЭС	6,97	18,55	4,73	1,58	51,07	н/о	95,43	12,53

Примечание: н/о — не определялось.

Модули сырьевой смеси и их влияние на фазовый состав. Коэффициент насыщения показывает отношение количества CaO, фактически содержащегося в смеси, к количеству CaO, необходимому для полного связывания кремнезёма в алит (C_3S). Он определяет соотношение алита и белита (C_2S) в клинкере; обычно КН = 0,85-0,92. При КН > 0,92 в клинкере увеличивается содержание свободного CaO, что отрицательно сказывается на прочности и равномерности изменения объёма цемента; при КН < 0,85 содержание алита снижается, а белита возрастает, вследствие чего уменьшается начальная прочность цемента [1; 4; 5].

Силикатный модуль n выражает массовое отношение SiO_2 к сумме Al_2O_3 и Fe_2O_3 и характеризует соотношение силикатных минералов (C_3S + C_2S) и жидкой фазы (алюминатов и алюмоферритов). Обычно n = 1,9-3,2 (чаще 2,1-2,6). При высоком n количество жидкой фазы уменьшается и обжиг затрудняется; при низком n повышается риск образования колец и настылей во вращающейся печи.

Глинозёмный модуль p выражает отношение Al_2O_3 к Fe_2O_3, определяет вязкость жидкой фазы и скорость твердения клинкера (соотношение C_3A и C_4AF). Обычно p = 0,9-2,0 (чаще 1,2-1,7). При высоком p цемент твердеет быстрее, но снижается его стойкость к коррозии и сульфатной агрессии. При p < 0,64 весь глинозём связывается в алюмоферрит, трёхкальциевый алюминат (C_3A) в клинкере не образуется, что открывает возможность получения сульфатостойких цементов. Влияние модулей на минералогический состав клинкера обобщено в таблице 2.

Таблица 2. Влияние модулей на минералогический состав клинкера

Модуль	Стандартный интервал	При увеличении значения	При уменьшении значения
КН	0,85–0,92	Растёт содержание алита (C_3S), появляется риск избытка свободного CaO	Растёт содержание белита (C_2S), снижается начальная прочность
n	2,1–2,6	Растёт содержание силикатов, повышается температура обжига	Увеличивается количество жидкой фазы, в печи образуются настыли
p	1,2–1,7	Растёт содержание C_3A, ускоряется твердение	Растёт содержание C_4AF, повышается сульфатостойкость

Состав сырьевой смеси. Доли компонентов в сырьевой смеси подбирались так, чтобы модули КН, n и p находились в пределах, указанных в таблице 2. Шлак и зола-унос при этом выступают в качестве корректирующих компонентов, дополняющих природные известняк и глинистое сырьё по содержанию SiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3.

Минералогический состав и энергетические показатели. Сравнение клинкера, полученного из традиционного сырья, и клинкера с использованием шлака и золы-уноса представлено на рисунке 1.

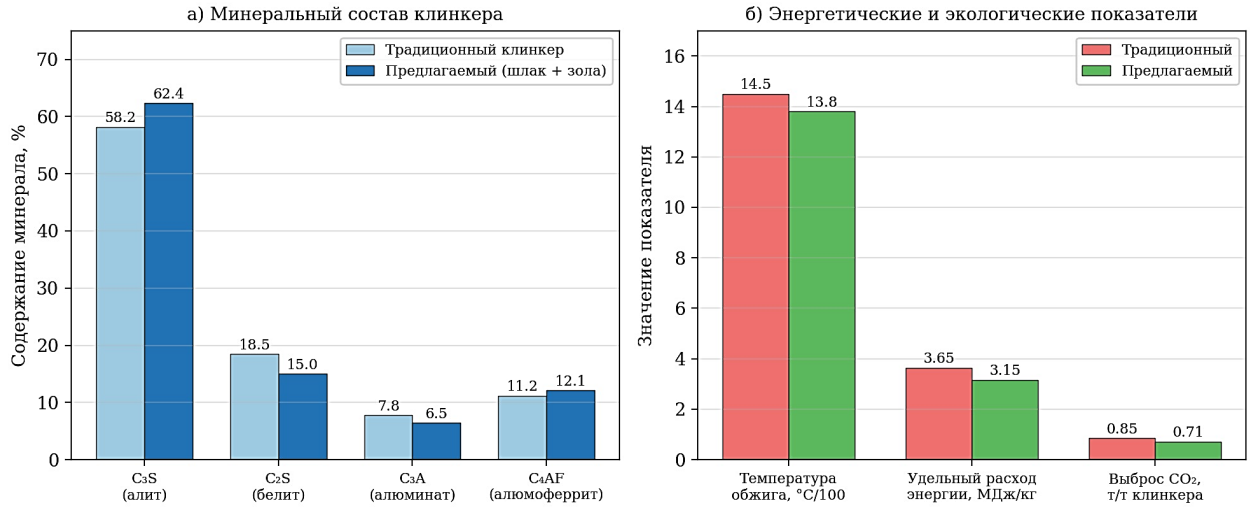


Рисунок 1. Минеральный состав клинкера (а) и энергетические и экологические показатели обжига (б)

Из данных таблицы 3 следует, что при использовании шлака и золы-уноса содержание алита повышается на 4,2 абс. %, а белита снижается на 3,5 абс. %. Содержание C_3A уменьшается (7,8 → 6,5 %), а C_4AF возрастает (11,2 → 12,1 %). Такое перераспределение согласуется с химическим составом компонентов: шлак вносит значительное количество Fe_2O_3 (15,62 %), что снижает глинозёмный модуль и смещает связывание глинозёма в сторону алюмоферрита. Снижение доли C_3A, согласно таблице 2, благоприятно для сульфатостойкости цемента. Рост содержания алита - основного носителя прочности [5] - создаёт предпосылки для повышения прочностных показателей цемента, которые должны быть подтверждены физико-механическими испытаниями.

Обжиг предлагаемого состава протекает при более низкой температуре (1380°C против 1450°C), что сопровождается снижением удельного расхода энергии на 13,7 % и удельного выброса CO_2 на 16,5 %. Вероятной причиной является то, что оксиды железа и другие плавнеобразующие компоненты шлака и золы способствуют более раннему образованию расплава и облегчают связывание CaO в алит [1; 9; 10]. Кроме того, частичная замена природных компонентов отходами сокращает долю сырья, нуждающегося в декарбонизации и дегидратации, что в сумме даёт экономию топлива и уменьшение выбросов.

Заключение

В ходе исследования установлено, что модули клинкера (КН, n, p) взаимосвязаны, и поддержание их в оптимальных пределах является основным условием получения высококачественного цемента. Правильный выбор этих трёх модулей при расчёте сырьевой смеси обеспечивает устойчивую работу печного агрегата и стабильные показатели прочности готовой продукции.

Использование шлака и золы-уноса Бекабадской ТЭС в составе сырьевой смеси позволило увеличить содержание алита в клинкере с 58,2 до 62,4 % при одновременном снижении содержания белита и трёхкальциевого алюмината. Температура обжига снизилась на 70 °C, удельный расход энергии - на 13,7 %, удельный выброс CO_2 - на 16,5 %. Полученные результаты подтверждают целесообразность применения техногенных отходов для снижения себестоимости цемента и внедрения ресурсосберегающих технологий. Дальнейшие исследования предполагают определение физико-механических свойств цемента на основе полученного клинкера.

Список литературы

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
3. ГОСТ 31108-2020. Цементы общестроительные. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2020.
4. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
5. Тейлор Х. Химия цемента: пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
6. Adaxamjonovich O.Z.A. Sanoat chiqindilaridan foydalangan composit materiallar ishlab chiqarish // American Journal of Multidisciplinary Bulletin. – 2024. – Т. 2, № 3. – P. 129–136.
7. Adaxamjonovich O.Z.A., Jaksilikovna O.G. The importance of calcium oxide in the production of Portland cement clinker and the steps of the production processes // Ethiopian International Journal of Multidisciplinary Research. – 2024. – Т. 11, № 3. – P. 292–295.
8. Adaxamjonovich O.Z.A., Jaksilikovna O.G. The main stages of Portland cement production process // Science, education, innovation: modern tasks and prospects. – 2025. – Т. 2, № 2. – P. 103–106.
9. Chen I.A., Juenger M.C.G. Incorporation of waste materials into portland cement clinker synthesized from natural raw materials // Journal of Materials Science. – 2009. – Т. 44. – P. 2617–2627. – DOI: 10.1007/s10853-009-3342-x.
10. Juenger M.C.G., Snellings R., Bernal S.A. Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights // Cement and Concrete Research. – 2019. – Т. 122. – P. 257–273.

References

1. Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. [Chemical Technology of Binders]. – M.: Vysshaya shkola, 1980. – 472 s (In Russ.).
2. Volzhenskij A.V., Burov Yu.S., Kolokol'nikov V.S. [Mineral Binders]. – M.: Strojizdat, 1979. – 476 s (In Russ.).

3. GOST 31108-2020. [General-purpose cements. Specifications]. – M.: Standartinform, 2020 (In Russ.).
4. Kuznetsova T.V., Kudryashov I.V., Timashev V.V. [Physical Chemistry of Binders]. – M.: Vysshaya shkola, 1989. – 384 s (In Russ.).
5. Tejlor Kh. [Chemistry of Cement: Translated from English]. – M.: Mir, 1996. – 560 s (In Russ.).
6. Adaxamjonovich O.Z.A. Sanoat chiqindilaridan foydalangan composit materiallar ishlab chiqarish // American Journal of Multidisciplinary Bulletin. – 2024. – Vol. 2, No. 3. – P. 129–136.
7. Adaxamjonovich O.Z.A., Jaksilikovna O.G. The importance of calcium oxide in the production of Portland cement clinker and the steps of the production processes // Ethiopian International Journal of Multidisciplinary Research. – 2024. – Vol. 11, No. 3. – P. 292–295.
8. Adaxamjonovich O.Z.A., Jaksilikovna O.G. The main stages of Portland cement production process // Science, education, innovation: modern tasks and prospects. – 2025. – Vol. 2, No. 2. – P. 103–106.
9. Chen I.A., Juenger M.C.G. Incorporation of waste materials into portland cement clinker synthesized from natural raw materials // Journal of Materials Science. – 2009. – Vol. 44. – P. 2617–2627. – DOI: 10.1007/s10853-009-3342-x.
10. Juenger M.C.G., Snellings R., Bernal S.A. Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights // Cement and Concrete Research. – 2019. – Vol. 122. – P. 257–273.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Статья поступила в редакцию: 24.09.2026
Статья принята к публикации: 01.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 678.652+532.135

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23496

Синтез и реологические свойства карбамидоформальдегидного связующего, модифицированного крахмалом и карбоксиметилцеллюлозой

Жалилов Шерали Негбоевич
д-р хим. наук, доц.
кафедры Химия и технология нефти и газа, Бухарский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: sh.jalilov@gmail.com
Кароматов Сардор Аминович
ст. преп. кафедры
Химия и технология нефти и газа, Бухарский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Бухара
Нуриддинова Гулрой Амриддиновна
докторант кафедры
Химия и технология нефти и газа, Бухарский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Бухара
Рубидинов Шохрух Гайратжон угли
PhD, доц.
кафедры технологии машиностроения, Ферганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Фергана

Synthesis and rheological properties of a urea–formaldehyde binder modified with starch and carboxymethylcellulose

Zhalilov Sherali Negboevich
DSc, Associate Professor
Department of Chemistry and Technology of Oil and Gas, Bukhara State University
Republic of Uzbekistan, Bukhara
Karomatov Sardor Aminovich
senior Lecturer
Department of Chemistry and Technology of Oil and Gas, Bukhara State University
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Библиографическое описание: Синтез и реологические свойства карбамидоформальдегидного связующего, модифицированного крахмалом и карбоксиметилцеллюлозой // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Жалилов Ш.Н. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23496

Nuriddinova Gulroy Amriddinovna
Doctoral Student
Department of Chemistry and Technology of Oil and Gas, Bukhara State University
Republic of Uzbekistan, Bukhara
Rubidinov Shokhrukh Gayratjon ugli
PhD, Associate Professor
Department of Mechanical Engineering Technology, Fergana State Technical University
Republic of Uzbekistan, Fergana

Аннотация

В настоящем исследовании комплексно изучены технология синтеза и реологические свойства карбамидоформальдегидного связующего, модифицированного крахмалом и карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ). В процессе исследования в состав карбамидоформальдегидной смолы были введены меламин, крахмал, КМЦ, полиакриламид (ПАА) и эпихлоргидрин (ЭХГ), в результате чего получено новое композиционное связующее. Проведен научный анализ процесса желатинизации крахмала, взаимодействия КМЦ и ПАА в полимерной системе, механизма формирования вязкости, а также их влияния на вязкость по Брукфильду, время гелеобразования и продолжительность отверждения. Полученные результаты показали, что синергетическое воздействие крахмала и КМЦ способствует существенному повышению реологической стабильности, клеящей способности и эксплуатационных характеристик связующего. Предложенное композиционное связующее рекомендуется в качестве перспективного материала для применения в производстве древесностружечных плит (ДСП), древесноволокнистых плит средней плотности (МДФ) и древесноволокнистых плит (ДВП). Последовательность синтеза и физико-реологические показатели, использованные в настоящей статье, были разработаны и систематизированы на основе лабораторных данных. Практическая значимость исследования состоит в обосновании состава связующего, обеспечивающего регулируемую вязкость, устойчивость при хранении и технологическую стабильность при изготовлении древесных композиционных плит.

Abstract

This study investigates the synthesis and rheological properties of a urea–formaldehyde binder modified with starch and carboxymethyl cellulose (CMC). A new composite binder was prepared by incorporating melamine, starch, CMC, polyacrylamide (PAA), and epichlorohydrin (ECH) into a urea–formaldehyde resin. Particular attention was paid to starch gelatinization, the interaction of CMC and PAA within the polymer system, the mechanism of viscosity development, and the effects of the modifiers on Brookfield viscosity, gelation time, and curing time. The laboratory results showed that the synergistic action of starch and CMC considerably improved the rheological stability, bonding performance, and functional properties of the binder. The developed composite binder can be considered a promising material for the production of particleboard, medium-density fibreboard (MDF), and fibreboard. The synthesis procedure and physicochemical and rheological parameters presented in this study were developed and systematized using

laboratory data. The practical significance of the study lies in substantiating a binder composition that provides controlled viscosity, storage stability, and reliable processing performance in the manufacture of wood-based composite panels.

Ключевые слова: карбамидоформальдегидная смола, модифицированное связующее, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, реологические свойства, вязкость по Брукфильду.

Keywords: urea–formaldehyde resin, modified binder, starch, carboxymethyl cellulose, rheological properties, Brookfield viscosity.

Введение

В связи с ежегодным увеличением объёмов производства древесных композиционных материалов в мире существенно повышаются требования к связующим системам, используемым при их изготовлении. В частности, качество древесностружечных плит (ДСП), древесноволокнистых плит средней плотности (МДФ) и древесноволокнистых плит (ДВП), применяемых в мебельной промышленности, строительстве, производстве отделочных материалов и конструкционных панелей, непосредственно зависит от физико-химических и реологических свойств связующей смолы. В последние годы разработка связующих с высокой экологической безопасностью, низкой эмиссией формальдегида, повышенной термо- и влагостойкостью, а также высокой клеящей способностью стала одним из приоритетных научных направлений мировой полимерной химии и технологии композиционных материалов [4].

В настоящее время в промышленности наиболее широко применяются карбамидоформальдегидные (КФ), меламиноформальдегидные (МФ) и фенолоформальдегидные (ФФ) смолы. Среди них карбамидоформальдегидные смолы широко используются в качестве основных связующих при производстве древесных композиционных материалов благодаря их низкой стоимости, быстрому отверждению, технологичности и высокой клеящей способности. Однако сравнительно низкая влагостойкость, выделение свободного формальдегида в процессе эксплуатации и повышенная хрупкость данных смол обусловливают необходимость их модификации [3; 4].

Результаты исследований, проводимых в различных странах мира, показывают, что модификация связующих на основе природных полисахаридов является перспективным направлением создания экологически безопасных клеевых систем. В частности, крахмал представляет собой биоразлагаемый, возобновляемый и доступный природный полимер, который благодаря наличию большого количества гидроксильных групп способен образовывать водородные связи с аминопластными смолами. В результате же латинизации крахмала образуется гель, эффективно смачивающий древесные волокна, глубоко проникающий в капиллярную структуру материала и повышающий целостность связующего слоя. Вместе с тем сам крахмал не обладает достаточной водостойкостью, что обусловливает научную и практическую целесообразность его применения совместно с реакционноспособными модификаторами [9].

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) представляет собой хорошо растворимый в воде высокомолекулярный анионный полимер, широко используемый в качестве реологического модификатора. Основными функциями КМЦ являются регулирование вязкости связующего,

удержание воды, формирование тиксотропных свойств и обеспечение равномерного распределения клеевого слоя. Молекулы КМЦ способны образовывать многочисленные водородные связи с цепями крахмала и полиакриламида, повышая структурную стабильность полимерной системы. В результате связующее проявляет свойства текучей системы при механическом перемешивании и стабильной высоковязкой системы в состоянии покоя.

Полиакриламид (ПАА), в свою очередь, благодаря наличию амидных групп способен формировать межмолекулярные взаимодействия с карбамидоформальдегидными олигомерами. Это способствует повышению когезионной прочности, эластичности и ударостойкости связующего. Кроме того, эпихлоргидрин (ЭХГ) способствует образованию дополнительных ковалентных связей между полимерными цепями, уплотняя пространственную трёхмерную сетчатую структуру. Благодаря этому модифицированная система характеризуется повышенной термо- и влагостойкостью [1; 6].

Несмотря на наличие исследований, посвящённых модификации карбамидоформальдегидных смол различными реакционноспособными компонентами, сведения о комплексном действии крахмала, КМЦ и ПАА при их совместном использовании остаются ограниченными [5; 10]. В связи с этим в настоящем исследовании проведён углублённый анализ реологического и технологического воздействия указанных модификаторов.

Целью исследования является синтез карбамидоформальдегидного связующего, модифицированного крахмалом, КМЦ, ПАА и ЭХГ, оптимизация технологических параметров процесса синтеза, а также научно обоснованная оценка влияния модификаторов на вязкость по Брукфильду, время гелеобразования, время отверждения и общие реологические свойства связующего.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали 37–40 %-ный раствор формальдегида, карбамид, меламин, пищевой крахмал, КМЦ, ПАА и ЭХГ. Синтез связующего осуществляли поэтапно в трёхгорлом лабораторном реакторе.

На первом этапе раствор формальдегида в щелочной среде подвергали реакции метилолирования с карбамидом, после чего в кислой среде проводили стадию поликонденсации. По завершении реакции систему нейтрализовали и вводили меламин.

В отдельной ёмкости при температуре 90 °С осуществляли желатинизацию крахмала, после чего в полученную систему вводили КМЦ и ПАА с образованием однородного геля. Полученную композицию вводили в основную смолу, а на заключительной стадии с использованием ЭХГ формировали дополнительную пространственную сетчатую структуру.

Основные стадии процесса синтеза осуществляли в соответствии с лабораторным технологическим регламентом. Состав и основные свойства модифицированного связующего представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав модифицированного связующего

Компонент	Количество
Формальдегид (37 %)	113,5 г
Карбамид	72 г
Крахмал	12 г
Меламин	3 г
КМЦ	1,5 г
Полиакриламид (ПАА)	1,3 г
Эпихлоргидрин (ЭХГ)	3 г
Дистиллированная вода	120 мл



Рисунок 1. Принципиальная схема синтеза модифицированного карбамидоформальдегидного связующего

Результаты и обсуждение

Влияние крахмала и КМЦ на реологию карбамидоформальдегидной смолы.

Технологическая эффективность карбамидоформальдегидных смол во многом определяется их реологическими свойствами. Реологические показатели являются основными факторами, определяющими равномерность распределения связующего по поверхности древесных частиц, предотвращение его вытекания в процессе прессования, а также возможность управления процессом отверждения. Обычные карбамидоформальдегидные смолы характеризуются относительно низкой вязкостью, вследствие чего их способность удерживаться на поверхности древесины является ограниченной. Для устранения данного недостатка был применён метод модификации с использованием крахмала и КМЦ [7].

При желатинизации крахмала при температуре 90 °C его гранулы набухают, а молекулы амилозы и амилопектина переходят в раствор. Образующийся трёхмерный гель способен формировать водородные связи с карбамидоформальдегидными олигомерами, что приводит к повышению внутренней вязкости системы. В результате связующее глубже проникает в капиллярную структуру древесины, а целостность клеевого слоя повышается [12].

КМЦ, являясь водосвязывающим анионным полимером, обеспечивает равномерное распределение молекул воды в системе и способствует формированию тиксотропных свойств. ПАА, в свою очередь, за счёт амидных групп образует дополнительные водородные связи, повышая прочность полимерной сетки. В результате синергетического воздействия этих трёх модификаторов связующее приобретает высокую структурную стабильность. Данное положение также было подтверждено результатами лабораторных наблюдений [10].

Анализ вязкости по Брукфильду. Вязкость по Брукфильду является одним из наиболее важных технологических показателей древесных связующих. Данный параметр определяет качество нанесения связующего на поверхность древесины, степень его проникновения, а также сохранение клеевого слоя в процессе прессования.

Результаты исследования показали, что вязкость по Брукфильду модифицированного связующего при температуре 25 °C находится в диапазоне 4000–7000 мПа·с, что в несколько раз превышает соответствующий показатель исходной карбамидоформальдегидной смолы. Основными причинами такого повышения являются гелеобразование крахмала, уплотнение молекулярной сетки КМЦ и структурное упрочнение системы за счёт образования водородных связей ПАА.

Повышенная вязкость способствует снижению стекания связующего с поверхности древесины и обеспечивает более равномерное распределение клеевого слоя, что подтверждается данными, представленными в таблице 2.

Таблица 2. Влияние температуры на вязкость по Брукфильду

Температура, °C	Исходная КФ-смола, мПа·с	Модифицированное связующее, мПа·с
20	520–650	6200–7200
30	430–560	5400–6500
40	350–470	4700–5700
50	290–390	3900–4900
60	230–320	3200–4200
70	180–260	2600–3500
80	140–210	2100–2900

Как видно из таблицы, с повышением температуры вязкость связующего снижается. Однако модифицированная система сохраняет технологически приемлемый уровень вязкости во всём исследованном температурном диапазоне. Это обеспечивает возможность равномерного нанесения клеевого состава в условиях производственного процесса.

Анализ времени гелеобразования и процесса отверждения. Время образования геля является одним из основных параметров, определяющих технологическую эффективность связующего в процессе прессования. Слишком короткое время гелеобразования может

привести к преждевременному отверждению клея на технологическом оборудовании, тогда как чрезмерно продолжительное время гелеобразования снижает производительность процесса [2].

В ходе исследования установлено, что время гелеобразования модифицированного связующего составляет 60–90 секунд, а время отверждения — 5–7 минут. Полученные показатели являются технологически приемлемыми и обеспечивают высокую эффективность связующего в производственных условиях.

Введение меламина и эпихлоргидрина способствует уплотнению полимерной сетки и ускорению процесса отверждения, тогда как крахмал и КМЦ обеспечивают регулируемое протекание процесса и увеличивают технологическое время обработки системы [8; 11]. В результате рабочая жизнеспособность связующего увеличивается до 4–6 часов.

Таблица 3. Основные технологические показатели связующего

Показатель	Исходная КФ-смола	Модифицированное связующее
Вязкость по Брукфильду, мПа·с	210–450	4000–7000
Время гелеобразования	5–6 мин.	60–90 с.
Время отверждения	7–10 мин.	5–7 мин.
Рабочая жизнеспособность	2 ч.	4–6 ч.
Срок хранения	20 суток	45–60 суток

Реологический механизм. Реологические свойства предложенного композиционного связующего обусловлены образованием многочисленных водородных связей между молекулами крахмала, КМЦ и ПАА. После желатинизации гранул крахмала цепи амилозы и амилопектина взаимодействуют с карбамидоформальдегидными олигомерами.

Молекулы КМЦ связывают молекулы воды и стабилизируют дисперсную систему. ПАА посредством амидных групп формирует дополнительные межмолекулярные и пространственные взаимодействия. На заключительной стадии ЭХГ вступает в реакцию с функциональными группами полимеров, способствуя формированию ковалентных мостиков между полимерными цепями. В результате формируется плотная трёхмерная пространственная полимерная сетка.

Влияние модификаторов на структурное формирование связующей системы. Физико-химические изменения, происходящие при модификации карбамидоформальдегидных смол, являются одним из основных факторов, определяющих конечные эксплуатационные свойства связующего. В ходе исследования была разработана многокомпонентная модифицирующая система на основе крахмала, КМЦ, ПАА, меламина и ЭХГ.

Несмотря на то, что каждый из указанных компонентов выполняет в связующей системе определённую функцию, их совместное применение обеспечивает выраженный синергетический эффект, в результате которого существенно повышается структурная стабильность полимерной сетки.

В процессе желатинизации крахмал утрачивает исходную гранулярную структуру, а макромолекулы амилозы и амилопектина переходят в раствор. Образующийся гель взаимодействует с карбамидоформальдегидными олигомерами посредством водородных

связей, обеспечивая непрерывность клеевого слоя. Одновременно крахмал глубоко проникает в капиллярную структуру древесины, усиливая механическое сцепление. Данный процесс играет важную роль в повышении прочности адгезионного соединения связующего с поверхностью древесины.

Карбоксиметильные группы, входящие в состав молекул КМЦ, образуют с молекулами воды устойчивую гидратную оболочку. В результате повышается водоудерживающая способность связующего, стабилизируется дисперсная фаза и улучшаются тиксотропные свойства системы. Это имеет особое практическое значение в промышленных условиях при нанесении клея распылением или валковым способом.

Амидные группы молекул ПАА образуют многочисленные водородные связи с карбамидоформальдегидной смолой и молекулами крахмала. В результате повышаются эластичность связующего, прочность внутренних связей и сопротивление образованию трещин.

ЭХГ, благодаря наличию реакционноспособной эпоксидной группы, способен взаимодействовать с гидроксильными и аминными функциональными группами, формируя дополнительные ковалентные связи между полимерными цепями. Это приводит к повышению плотности полимерной сетки и улучшению термо- и влагостойкости связующего.

Функциональное назначение модификаторов

Таблица 4. Основные функции модификаторов в составе композиционного связующего

Модификатор	Основное назначение	Влияние на свойства связующего
Крахмал	Природный полисахарид	Смачивание древесины, проникновение в капилляры, снижение себестоимости
КМЦ	Реологический модификатор	Регулирование вязкости, удержание воды, формирование тиксотропных свойств
ПАА	Структурный упрочнитель	Повышение эластичности, внутренней прочности и плёнкообразования
Меламин	Термостойкий модификатор	Повышение водо- и термостойкости
ЭХГ	Химический сшивающий реагент	Формирование трёхмерной пространственной полимерной сетки

Как видно из таблицы 4, каждый компонент выполняет самостоятельную функцию в связующей системе. Однако их совместное применение обеспечивает выраженный синергетический эффект, что позволяет получить более высокие технологические и эксплуатационные показатели по сравнению с исходной карбамидоформальдегидной смолой.

Заключение

В результате синтеза карбамидоформальдегидного связующего, модифицированного крахмалом и КМЦ, получена новая композиционная система с улучшенными реологическими и технологическими характеристиками. Желатинизация крахмала обеспечивает более глубокое проникновение связующего в капиллярную структуру

древесины, тогда как КМЦ стабилизирует вязкость и способствует формированию тиксотропных свойств. ПАА повышает эластичность системы и прочность внутренних связей, а ЭХГ способствует образованию дополнительных ковалентных связей и уплотнению пространственной полимерной сетки.

Вязкость по Брукфильду модифицированного связующего составляет 4000–7000 мПа·с, время гелеобразования 60–90 секунд, а время отверждения 5–7 минут, что свидетельствует о его технологической пригодности для применения в производственных условиях при изготовлении древесностружечных плит (ДСП), древесноволокнистых плит средней плотности (МДФ) и древесноволокнистых плит (ДВП).

Кроме того, синергетическое воздействие модифицирующих компонентов способствует повышению стабильности при хранении, клеящей способности и эксплуатационных характеристик связующего по сравнению с исходной карбамидоформальдегидной смолой. Предложенное композиционное связующее благодаря сочетанию экологической приемлемости и улучшенных технологических характеристик может быть рекомендовано в качестве перспективного связующего для производства древесных композиционных материалов.

Список литературы

1. Жалилов Ш.Н., Рубидинов Ш.Г.У. Исследование модификации мочевиноформальдегидной смолы эпихлоргидрином и поливинилхлоридом для повышения свойств древесно-плитных композитов // Universum: технические науки. – 2026. – Т. 4, № 4 (145). – С. 4–10.
2. Kawalerczyk J., Dukarska D., Góral B., Antov P., Dziurka D., Mirski R. Modification of urea-formaldehyde resin with triethylenetetramine: Effect on adhesive properties and plywood strength // Polymers. – 2025. – Т. 17, № 19. – Art. 2652. – DOI: 10.3390/polym17192652.
3. Li B., Zhang J., Ren X.Y., Chang J.M., Gou J.S. Preparation and characterization of bio-oil modified urea-formaldehyde wood adhesives // BioResources. – 2014. – Т. 9. – P. 5125–5133. – DOI: 10.15376/biores.9.3.5125–5133.
4. Li T.H., Liang J.H., Cao M., Guo X.S., Xie X.G., Du G.B. Re-elucidation of the acid-catalyzed urea-formaldehyde reactions: A theoretical and 13C-NMR study // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Т. 133, № 48. – Art. 44339. – DOI: 10.1002/app.44339.
5. Maulana M.I., Lubis M.A.R., Febrianto F., Hua L.S., Iswanto A.H., Antov P. et al. Environmentally friendly starch-based adhesives for bonding high-performance wood composites: A review // Forests. – 2022. – Т. 13, № 10. – Art. 1614. – DOI: 10.3390/f13101614.
6. Sulaiman N.S., Hashim R., Mohamad Amini M.H., Sulaiman O., Hiziroglu S. Evaluation of the properties of particleboard made using oil palm starch modified with epichlorohydrin // BioResources. – 2013. – Т. 8, № 1. – P. 283–301. – DOI: 10.15376/biores.8.1.283–301.
7. Sulaiman N.S., Hashim R., Sulaiman O., Nasir M., Amini M.H.M., Hiziroglu S. Partial replacement of urea-formaldehyde with modified oil palm starch based adhesive to fabricate particleboard // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2018. – Т. 84. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.02.002.

8. Tohmura S.I., Inoue A., Sahari S.H. Influence of the melamine content in melamine-urea-formaldehyde resins on formaldehyde emission and cured resin structure // Journal of Wood Science. – 2001. – T. 47, № 6. – P. 451–457. – DOI: 10.1007/BF00767897.
9. Wang H., Liang J., Zhang J., Zhou X., Du G. Performance of urea-formaldehyde adhesive with oxidized cassava starch // BioResources. – 2017. – T. 12, № 4. – P. 7590–7600. – DOI: 10.15376/biores.12.4.7590–7600.
10. Yang H., Wang H., Du G., Ni K., Wu Y., Su H. et al. Ureido hyperbranched polymer modified urea-formaldehyde resin as high-performance particleboard adhesive // Materials. – 2023. – T. 16, № 11. – Art. 4021. – DOI: 10.3390/ma16114021.
11. Zhang J., Wang X., Zhang S., Gao Q., Li J. Effects of melamine addition stage on the performance and curing behavior of melamine-urea formaldehyde resin // BioResources. – 2013. – T. 8, № 4. – P. 5500–5514. – DOI: 10.15376/biores.8.4.5500–5514.
12. Zhang Y., Ding L., Gu J., Tan H., Zhu L. Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance // Carbohydrate Polymers. – 2015. – T. 115. – P. 32–37. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.063.

References

1. Kawalerczyk J., Dukarska D., Góral B., Antov P., Dziurka D., Mirski R. Modification of urea-formaldehyde resin with triethylenetetramine: Effect on adhesive properties and plywood strength // Polymers. – 2025. – Vol. 17, No. 19. – Art. 2652. – DOI: 10.3390/polym17192652.
2. Li B., Zhang J., Ren X.Y., Chang J.M., Gou J.S. Preparation and characterization of bio-oil modified urea-formaldehyde wood adhesives // BioResources. – 2014. – Vol. 9, No. 3. – P. 5125–5133. – DOI: 10.15376/biores.9.3.5125–5133.
3. Li T.H., Liang J.H., Cao M., Guo X.S., Xie X.G., Du G.B. Re-elucidation of the acid-catalyzed urea-formaldehyde reactions: A theoretical and 13C-NMR study // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Vol. 133, No. 48. – Art. 44339. – DOI: 10.1002/app.44339.
4. Maulana M.I., Lubis M.A.R., Febrianto F., Hua L.S., Iswanto A.H., Antov P. et al. Environmentally friendly starch-based adhesives for bonding high-performance wood composites: A review // Forests. – 2022. – Vol. 13, No. 10. – Art. 1614. – DOI: 10.3390/f13101614.
5. Sulaiman N.S., Hashim R., Mohamad Amini M.H., Sulaiman O., Hiziroglu S. Evaluation of the properties of particleboard made using oil palm starch modified with epichlorohydrin // BioResources. – 2013. – Vol. 8, No. 1. – P. 283–301. – DOI: 10.15376/biores.8.1.283–301.
6. Sulaiman N.S., Hashim R., Sulaiman O., Nasir M., Amini M.H.M., Hiziroglu S. Partial replacement of urea-formaldehyde with modified oil palm starch based adhesive to fabricate particleboard // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2018. – Vol. 84. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.02.002.
7. Tohmura S.I., Inoue A., Sahari S.H. Influence of the melamine content in melamine-urea-formaldehyde resins on formaldehyde emission and cured resin structure // Journal of Wood Science. – 2001. – Vol. 47, No. 6. – P. 451–457. – DOI: 10.1007/BF00767897.

8. Wang H., Liang J., Zhang J., Zhou X., Du G. Performance of urea-formaldehyde adhesive with oxidized cassava starch // BioResources. – 2017. – Vol. 12, No. 4. – P. 7590–7600. – DOI: 10.15376/biores.12.4.7590–7600.
9. Yang H., Wang H., Du G., Ni K., Wu Y., Su H. et al. Ureido hyperbranched polymer modified urea-formaldehyde resin as high-performance particleboard adhesive // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 11. – Art. 4021. – DOI: 10.3390/ma16114021.
10. Zhang J., Wang X., Zhang S., Gao Q., Li J. Effects of melamine addition stage on the performance and curing behavior of melamine-urea formaldehyde resin // BioResources. – 2013. – Vol. 8, No. 4. – P. 5500–5514. – DOI: 10.15376/biores.8.4.5500–5514.
11. Zhang Y., Ding L., Gu J., Tan H., Zhu L. Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with high bonding strength and water resistance // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Vol. 115. – P. 32–37. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.063.
12. Zhalilov Sh.N., Rubidinov Sh.G.U. [Modification of Urea-Formaldehyde Resin with Epichlorohydrin and Polyvinyl Chloride to Improve the Properties of Wood-Based Panel Composites] // Universum: tekhnicheskie nauki. – 2026. – Vol. 4, No. 4 (145). – P. 4–10. (In Russ.).

Статья поступила в редакцию: 23.09.2026
Статья принята к публикации: 01.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 553.98+661.9

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23493

Механизм образования ядра гидрата в среде природного газа

Утемуратов Бердах Муратбаевич
независимый соискатель
совместное предприятие ОАО Uz-Kor Gas Chemical Утемисов
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Тураев Толиб Бозорович
д-р техн. наук, проф.
кафедры Химическая технология переработки нефти и газа
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Менглиев Шерзод Шойимович
заведующий кафедрой
химической технологии переработки нефти и газа
Ташкентский химико-технологический институт,
доктор философии (PhD) по техническим наукам
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Игамкулова Наргиса Абдувалиевна
канд. техн. наук, доц.
кафедры химической технологии переработки нефти и газа
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Рахимов Хусниддин Нурбобоевич
д-р философии (PhD) по техн. наукам, доц.
кафедры химической технологии переработки нефти и газа
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Сапаров Бобур Жумабаевич
главный специалист отдела контроля качества образования
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Жураев Шохрух
базовый докторант
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: 0065shj@gmail.com

Библиографическое описание: Механизм образования ядра гидрата в среде природного газа // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Утемуратов Б.М. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23493

Mechanism of hydrate nucleus formation in a natural gas medium

Utemuratov Berdakh Muratbaevich
Independent Researcher
JV Uz-Kor Gas Chemical
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Turaev Tolib Bozorovich
doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Chemical Technology of Oil and Gas
Processing Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Mengliyev Sherzod Shoimovich
Head of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing
Tashkent Institute of Chemical Technology
doctor of Philosophy (PhD) in Technical Sciences
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Igamkulova Nargisa Abduvalievna
Associate Professor
Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing
Tashkent Institute of Chemical Technology
candidate of Technical Sciences
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Rakhimov Khusniddin Nurboboevich
Associate Professor,
Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Doctor of Philosophy (PhD) in Technical Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Saparov Bobur Jumabaevich
Chief Specialist,
Department of Education Quality Control,
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Juraev Shokhruh
PhD student (basic doctoral student)
Tashkent Institute of Chemical Technolog,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

Образование ядра гидрата в среде природного газа представляет собой сложный многостадийный физико-химический процесс, протекающий при взаимодействии компонентов газа, воды, температуры и давления. Целью статьи является анализ механизма образования ядра гидрата в системе «природный газ–вода» с термодинамической и молекулярной точек зрения, а также определение основных факторов, влияющих на нуклеацию и последующий рост гидратных кристаллов. Исследование выполнено на основе систематического обобщения научной литературы, термодинамического анализа и сравнительной оценки молекулярных механизмов, представленных в исследованиях по классической теории нуклеации, фазовым равновесиям гидратов, индукционному периоду и молекулярной динамике. Показано, что начальная стадия процесса связана с образованием свободной воды, кластеризацией молекул воды и формированием упорядоченных клатратных структур. После достижения критического размера ядра в его полости проникают молекулы

гидратообразующих компонентов природного газа, включая CH_4, CO_2 и H_2S, что способствует стабилизации кристаллической структуры и её дальнейшему росту. Установлено влияние давления, температуры и содержания свободной воды на вероятность образования гидратов. Рассмотрены стадии роста, агломерации и прилипания гидратных частиц к стенкам трубопроводов, приводящие к уменьшению проходного сечения и увеличению потерь давления. Полученные результаты имеют значение для совершенствования подготовки и транспортировки природного газа и предупреждения гидратообразования.

Abstract

The formation of a hydrate nucleus in a natural gas medium is a complex multistage physicochemical process governed by the interaction of gas components, water, temperature, and pressure. The aim of this study is to analyze the mechanism of hydrate nucleus formation in the natural gas–water system from thermodynamic and molecular perspectives and to identify the main factors affecting nucleation and subsequent hydrate crystal growth. The study is based on a systematic review of scientific literature, thermodynamic analysis, and a comparative assessment of molecular mechanisms described in studies of classical nucleation theory, hydrate phase equilibria, induction periods, and molecular dynamics. It was established that the initial stage of the process involves the formation of free water, clustering of water molecules, and development of ordered clathrate structures. After the hydrate nucleus reaches a critical size, molecules of hydrate-forming components of natural gas, including CH_4, CO_2, and H_2S, enter the cavities, contributing to the stabilization of the crystal structure and its further growth. The influence of pressure, temperature, and free-water content on hydrate formation was considered. The stages of crystal growth, agglomeration, and adhesion of hydrate particles to pipeline walls were also analyzed. These processes may reduce the flow cross-section and increase pressure losses. The results provide a scientific basis for improving natural gas preparation and transportation processes and for preventing hydrate formation in technological systems.

Ключевые слова: природный газ, газовые гидраты, нуклеация, ядро гидрата, метан, сероводород, клатратная структура.

Keywords: natural gas, gas hydrates, nucleation, hydrate nucleus, methane, hydrogen sulfide, clathrate structure.

Введение

При подготовке природного газа и его транспортировке по трубопроводам фазовое состояние системы газ–вода имеет важное значение. При определённых значениях температуры и давления в присутствии воды и газовых компонентов, способных образовывать гидраты, может формироваться твёрдая клатратная фаза. Рост и накопление гидратных частиц создают сопротивление движению потока и оказывают влияние на стабильность технологического процесса.

Начальная стадия образования гидратов — нуклеация — связана с возникновением молекулярных ассоциаций, являющихся зародышами новой фазы. Однако вхождение системы в область термодинамической стабильности гидратов не означает немедленного начала кристаллизации. Для первоначального формирования ядра необходимо преодоление энергетического барьера и упорядоченное расположение молекул [1].

Цель статьи — проанализировать образование ядра гидрата в системе природный газ–вода с термодинамической и молекулярной точек зрения, а также выявить границы применимости существующих механизмов и раскрыть их технологическое значение.

Материалы и методы

В соответствии с поставленной целью образование ядра гидрата в системе природный газ–вода изучалось на основе методов систематического обобщения научной литературы, термодинамического анализа и сравнительной оценки молекулярных механизмов. В качестве источников для анализа были рассмотрены научные работы, посвящённые классической теории нуклеации, фазовым равновесиям гидратов, индукционному периоду и моделированию методом молекулярной динамики.

Термодинамический анализ предусматривал интерпретацию стабильности гидратной фазы и движущей силы нуклеации в зависимости от разности химических потенциалов, фугитивности газовых компонентов и активности воды. В рамках классической теории нуклеации анализировалось соотношение между уменьшением объёмной свободной энергии при образовании новой фазы и энергией, затрачиваемой на формирование межфазной поверхности. Теоретически рассмотрено влияние данного соотношения на критический размер ядра и энергетический барьер нуклеации. При сравнительном анализе молекулярных механизмов использовались результаты моделирования методом молекулярной динамики, представленные в научной литературе. Локальные флуктуации концентрации молекул газа, перестройка сети водородных связей воды, формирование каркасоподобных кластеров и переход аморфных промежуточных структур в кристаллическое состояние рассматривались как взаимосвязанные процессы. Механизмы сравнивались по структуре первоначальных кластеров, последовательности упорядочения молекул газа и воды, а также особенностям формирования критического ядра.

Результаты и обсуждение

Образование гидратов природного газа состоит из нескольких последовательных стадий, первой и определяющей из которых является образование ядра (нуклеация). Процесс нуклеации характеризуется формированием первоначального микроскопического кристаллического центра, приводящего к возникновению термодинамический стабильной гидратной фазы. Данный процесс начинается в природном газе, в присутствии свободной воды и на поверхности их контакта при условиях, когда давление и температура соответствуют области гидрат образования.

В газопроводах природного газа, сепараторах, теплообменниках и системах сбора газа в составе газа всегда присутствует определённое количество водяного пара. Если температура снижается ниже равновесной температуры гидрат образования, а давление

остаётся достаточно высоким, водяной пар конденсируется с образованием слоя свободной воды. Именно эта водная фаза является основной средой для формирования гидратных кристаллов.

Газовый гидрат представляет собой клатратное соединение, образующееся в результате включения молекул газа (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, CO_2, H_2S и др.) в трёхмерную кристаллическую решётку, сформированную молекулами воды посредством водородных связей. При этом молекулы газа не образуют химических связей с водой, а лишь располагаются в полостях водяной решётки.

Поскольку основную долю углеводородов в составе природного газа составляет метан, гидраты преимущественно образуются в присутствии воды и метана. Вместе с тем гидраты также могут формироваться в газовой среде в присутствии содержащихся в ней малых молекул, в частности метана (CH_4), этана (C_2H_6), пропана (C_3H_8), диоксида углерода (CO_2) и сероводорода (H_2S).

На молекулярном уровне молекулы воды взаимодействуют друг с другом посредством водородных связей и стремятся сформировать упорядоченную трёхмерную решётчатую структуру. Внутри такой решётки начинают формироваться внутренние полости — клатратные ячейки. На начальной стадии эти структуры имеют очень малые размеры и являются неустойчивыми, поэтому большинство из них распадается.

Малые молекулы, присутствующие в газовой среде, такие как метан (CH_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), диоксид углерода (CO_2) и сероводород (H_2S), диффундируют в эти полости. Размещение молекул газа внутри ячеек не сопровождается образованием химических связей с молекулами воды, а осуществляется преимущественно под действием ван-дер-ваальсовых сил. Такое взаимодействие снижает свободную энергию водной решётки и переводит клатратные ячейки в термодинамическое более устойчивое состояние [1; 12].

Данная схема комплексно отражает физико-химическую сущность образования гидратов в процессе добычи, подготовки и транспортировки природного газа по магистральным трубопроводам, а также основные факторы, влияющие на данный процесс. Диаграмма охватывает все стадии — от образования гидратов на молекулярном уровне до формирования закупорки в трубопроводе.

В первой части схемы представлена клатратная структура газового гидрата. Клатратная решётка состоит из трёхмерной структуры, сформированной молекулами воды посредством водородных связей, во внутренних полостях которой располагаются CH_4, CO_2, H_2S и другие малые молекулы газа [2; 6; 9].

Вторая часть диаграммы показывает основные термодинамические условия, необходимые для образования гидратов.

При образовании гидратов основными факторами являются высокое давление, низкая температура, наличие свободной воды, присутствие гидрат образующих газов и достаточное время, необходимое для протекания процесса (индукционный период).

Повышение давления увеличивает вероятность проникновения молекул газа в водную решётку. Снижение температуры способствует упорядочению молекул воды и приводит к более устойчивому формированию клатратных каркасов.

Схема последовательно, в семь стадий, показывает протекание процессов гидрат образования на молекулярном уровне при подготовке природного газа к приёму и транспортировке. Данный процесс подчиняется термодинамическим и кинетическим закономерностям и охватывает стадии от формирования гидратного кристалла до полной закупорки трубопровода.

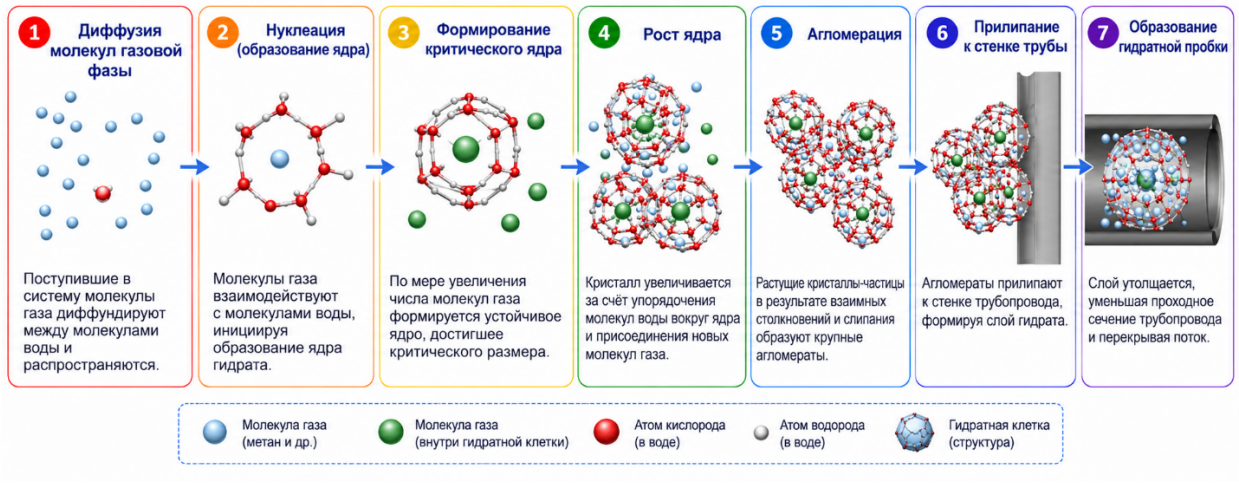


Рисунок1. Этапы механизма образования гидрата

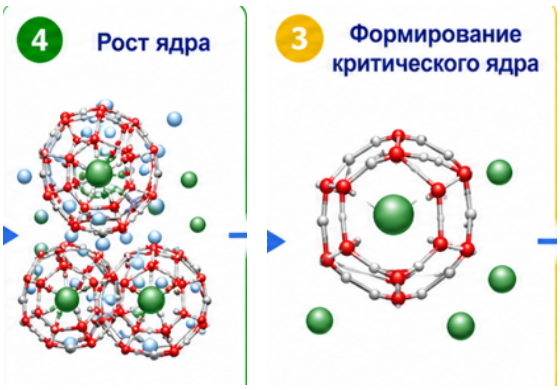
Из рисунка 1 видно, что образование гидратов представляет собой непрерывный и многостадийный процесс. Процесс начинается с конденсации водяного пара и образования свободной воды, после чего последовательно протекают нуклеация, формирование клатратных каркасов, проникновение молекул газа в полости, рост кристаллов, агломерация, прилипание к стенке трубопровода и, при неблагоприятных условиях, образование гидратной пробки. Образование гидратов в составе природного газа протекает в следующей последовательности [3; 10; 11]:



1-й этап. Конденсация водяного пара: Процесс начинается при приближении температуры потока природного газа к температуре образования гидратов или её понижении ниже данного значения. В этих условиях водяной пар, содержащийся в газе, конденсируется с образованием капель свободной воды. Именно свободная вода служит основной средой для образования гидратов. При полной осушке газа вероятность образования гидратов значительно снижается.

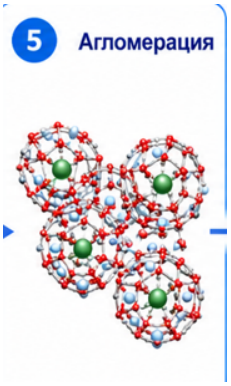


2-й этап. Нуклеация (образование ядра): Молекулы конденсированной воды начинают формировать упорядоченные трёхмерные структуры посредством водородных связей. Эти структуры представляют собой начальные ядра кристалла гидрата. В процессе нуклеации система должна преодолеть барьер свободной энергии Гиббса. Если образовавшееся ядро имеет размер меньше критического радиуса, оно остаётся нестабильным и распадается. Ядро, размер которого превышает критический радиус, стабилизируется и переходит к следующей стадии роста.

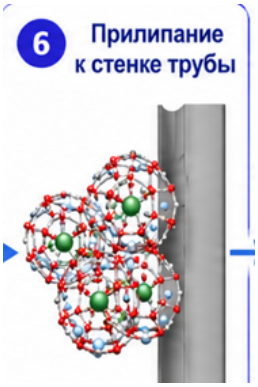


3-й этап. Проникновение молекул газа в клатратные каркасы: После образования ядра молекулы воды посредством водородных связей формируют полиэдрические клатратные каркасы. Молекулы газа (CH_4, CO_2, H_2S и др.) диффундируют во внутренние полости этих каркасов и занимают их. Они не образуют химических связей с молекулами воды, а удерживаются внутри полостей преимущественно за счёт ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Проникновение молекулы газа в полость клатрата повышает термодинамическую стабильность клатратной структуры и создаёт необходимые условия для дальнейшего роста кристалла.

4-й этап. Рост кристалла: После формирования устойчивого ядра к его поверхности непрерывно присоединяются новые молекулы воды и газа. В результате объём гидратного кристалла увеличивается. Скорость роста кристалла зависит от температуры, давления, состава газа, содержания воды и интенсивности массообменная. При наличии CO_2 и H_2S в составе газа рост кристаллов, как правило, протекает быстрее.



5-й этап. Агломерация: Образовавшиеся отдельные кристаллы гидрата сталкиваются друг с другом, слипаются и формируют крупные агрегаты — агломераты. Данный процесс происходит под воздействием влаги на поверхности кристаллов, ван-дер-ваальсовых сил и механических воздействий. Агломерация считается одним из наиболее опасных этапов возникновения гидратных проблем в трубопроводах.



6-й этап. Прилипание к стенке трубопровода: Образовавшиеся агломераты осаждаются и прикрепляются к стенке трубопровода. Особенно интенсивно гидратные частицы закрепляются на участках с пониженной температурой стенки, формируя тонкий слой гидрата. В дальнейшем этот слой утолщается и уменьшает внутренний диаметр трубопровода. В результате возрастает гидравлическое сопротивление и увеличиваются потери давления.

7-й этап. Образование гидратной пробки: На заключительной стадии процесса гидратный слой постепенно утолщается и частично или полностью перекрывает поперечное сечение трубопровода. Такое состояние называется образованием гидратной пробки. Гидратная пробка может привести к резкому снижению или полной остановке потока газа, увеличению нагрузки на компрессоры, опасному повышению давления и возникновению аварийных ситуаций.

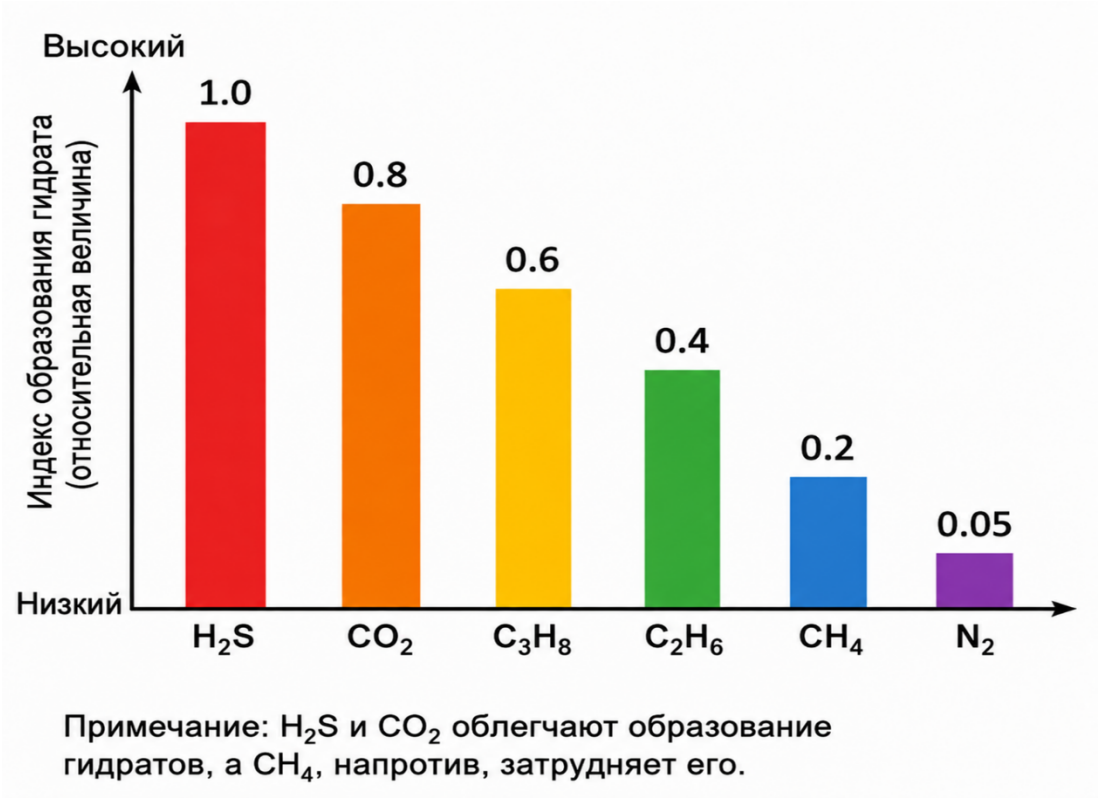


Рисунок 2. Зависимость образования гидратов от состава природного газа

Рассмотрим процесс образования гидратов на примере метана (CH_4) и диоксида углерода (CO_2). Поскольку основную долю углеводородов в составе природного газа составляет метан, гидраты преимущественно образуются в присутствии воды и метана. Гидраты других углеводородов представляют собой кристаллические структуры, формирующиеся при низких температурах и высоких давлениях в результате взаимодействия молекул воды с молекулами соответствующих газовых компонентов. Процесс образования гидратов с участием различных газовых компонентов протекает в несколько последовательных стадий [8; 13].

1-й этап. Совместное присутствие молекул метана и воды. Процесс начинается при контакте молекул метана (CH_4), содержащихся в природном газе, со свободной водой. Если давление превышает давление образования гидратов, а температура соответствует области гидратной стабильности, создаются благоприятные термодинамические условия для гидрата образования.

На данном этапе молекулы воды находятся в обычном жидком состоянии, в то время как молекулы метана частично растворяются в воде и формируют вокруг себя гидрофобную гидратационную оболочку (рис. 3.1, этап 1).

2-й этап. Кластеризация молекул воды. При понижении температуры водородные связи между молекулами воды становятся более устойчивыми, и они начинают формировать небольшие упорядоченные группы — кластеры.

Эти кластеры ещё не являются полностью сформированными кристаллами, однако представляют собой начальные зародыши будущей гидратной решётки. Они постоянно образуются и распадаются (рис. 3.1, этап 2).

3-й этап. Формирование клатратного каркаса. По мере увеличения количества кластеров молекулы воды начинают объединяться посредством водородных связей в трёхмерные полиэдрические структуры. В результате формируются клатратные каркасы с внутренними полостями.

Эти каркасы состоят из молекул воды, а их устойчивость обеспечивается водородными связями. На момент формирования каркаса в его центре ещё может отсутствовать молекула газа (рис. 3.1, этап 3).

4-й этап. Проникновение молекул метана внутрь каркаса. Молекула метана посредством диффузии проникает в образовавшуюся полость и занимает её. Молекула метана не образует химической связи с водой. Стабильность решётки обеспечивается главным образом ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и водородными связями между молекулами воды. Молекула метана может свободно перемещаться внутри полости, но при этом не покидает её (рис. 3.1, этап 4).

5-й этап. Формирование устойчивого гидратного кристалла. После заполнения клатратных полостей молекулами метана формируется устойчивый гидратный кристалл.

Общая стехиометрическая формула метанового гидрата: $CH_4 \cdot 5{,}75H_2O$

Это означает, что на одну молекулу метана в среднем приходится 5,75 молекулы воды. Данная структура является наиболее распространённой кристаллической структурой гидратов природного газа (рис. 3.1, этап 5) [4].

6-й этап. Рост кристаллов и агломерация. После образования первого ядра гидрата к его поверхности начинают присоединяться новые молекулы воды и метана. В результате формируется несколько последовательных слоёв, гидрат кристаллизуется и постепенно увеличивается в размерах (рис. 3.1, этап 6).

В дальнейшем несколько гидратных кристаллов объединяются между собой с образованием агломератов. Крупные агломераты могут частично или полностью перекрывать поперечное сечение трубопровода. Поэтому образование гидратов в газопроводах и технологическом оборудовании является одной из основных причин возникновения аварийных ситуаций.

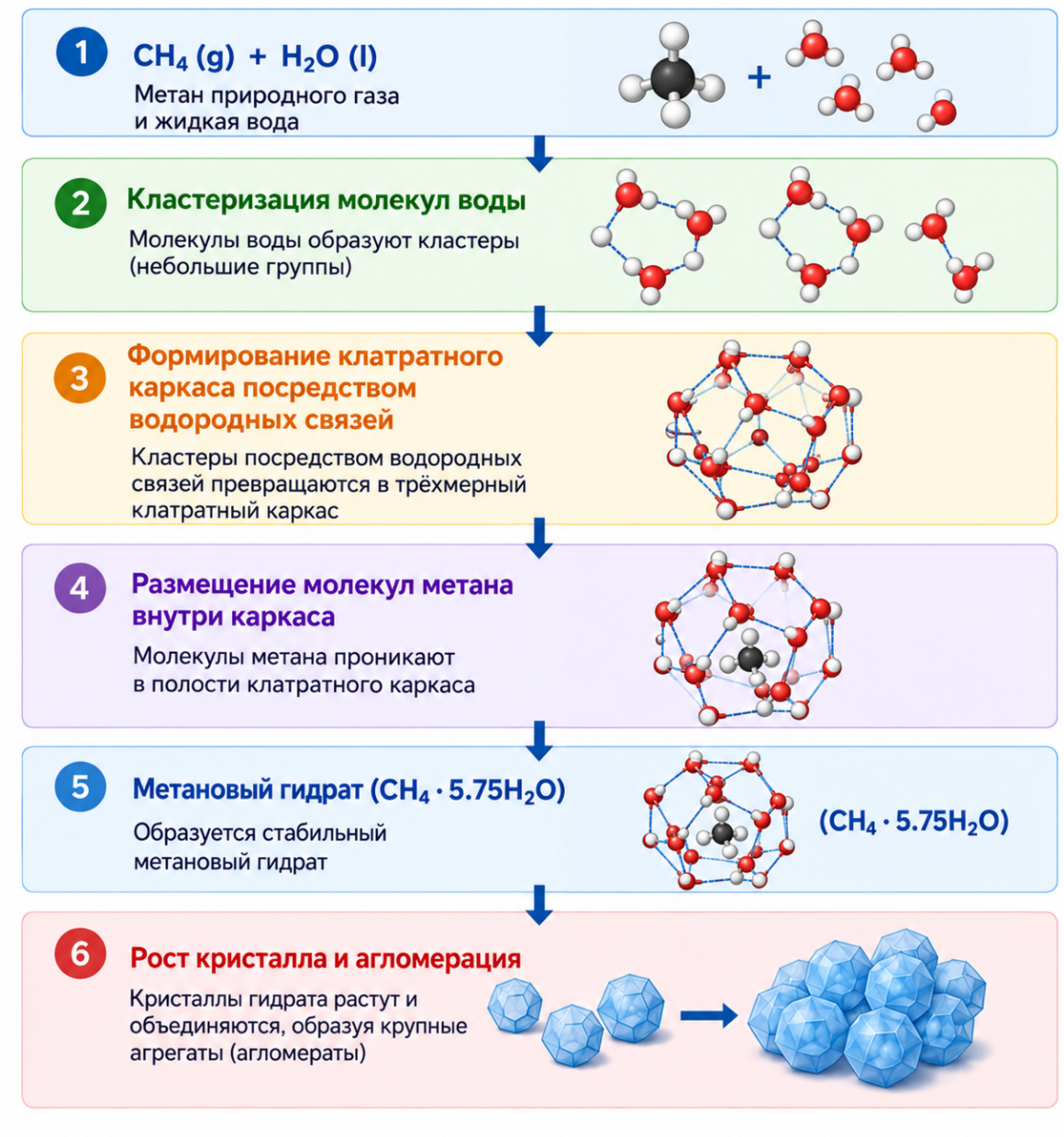


Рисунок 3. Механизм образования метанового гидрата

Образование метановых гидратов протекает в результате совместного воздействия термодинамических и кинетических факторов. Процесс включает такие стадии, как кластеризация молекул воды, формирование клатратных каркасов посредством водородных связей, проникновение молекул метана в данные каркасы и рост устойчивых кристаллических структур. Образовавшиеся гидратные кристаллы в дальнейшем агломерируются, превращаясь в крупные структуры, и при добыче, сборе и транспортировке природного газа по магистральным трубопроводам увеличивают сопротивление потоку, повышают потери давления и отрицательно влияют на надёжность технологической системы. Поэтому глубокое изучение механизма образования гидратов и разработка методов их предупреждения и устранения являются одной из основных научных задач.

Таким образом, несколько ячеек, заполненных молекулами газа, объединяются и образуют критическое ядро. Если радиус ядра меньше критического значения, оно распадается вследствие высокой поверхностной свободной энергии. Если же размер ядра превышает критическое значение, гидратный кристалл самопроизвольно продолжает расти. Данный процесс объясняется классической теорией нуклеации.

На скорость нуклеации влияет ряд факторов:

повышение давления повышает стабильность гидратной фазы и увеличивает вероятность образования ядер, снижая энергетический барьер критической нуклеации;

понижение температуры облегчает упорядочение молекул воды и ускоряет формирование гидратной решётки;

увеличение количества свободной воды увеличивает площадь поверхности контакта, на которой могут образовываться ядра гидрата;

тяжёлые углеводороды (C_2^+–C_5^+) также расширяют область гидратообразования.

Наличие H_2S и CO_2 в составе природного газа способствует более лёгкому образованию гидратов по сравнению с метаном, поскольку данные газы сильнее стабилизируют клатратную решётку. По сравнению с гидратами, образованными метаном и другими углеводородами, гидраты, образованные сероводородом и диоксидом углерода (CO_2), представляют значительно большую опасность для технологического оборудования. Гидраты метана и углеводородов кристаллизуются и накапливаются в газопроводах, что может привести к их частичной или полной закупорке.

Сероводород и диоксид углерода (CO_2) взаимодействуют с водой с образованием кислот. В образующихся гидратах также может проявляться кислая среда. Поэтому образовавшиеся гидраты, помимо кристаллизации и закупорки трубопроводов, могут способствовать их коррозии.

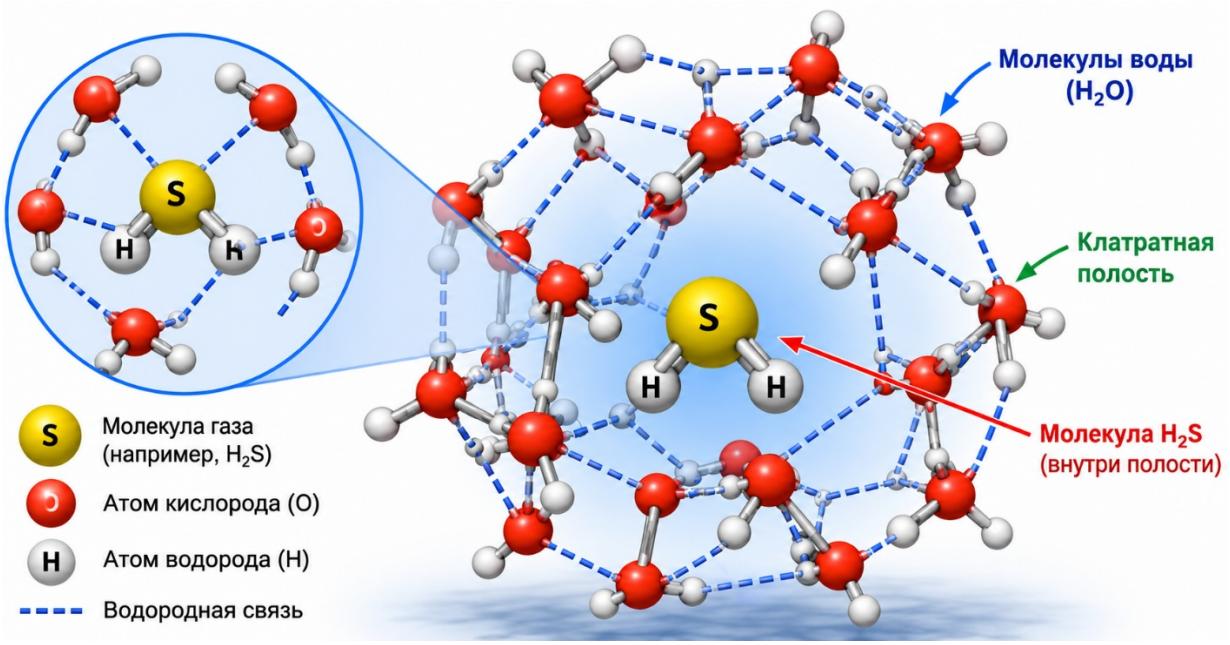


Рисунок 4. Механизм образования гидрата сероводорода (H_2S)

O — кислород (атом воды), **H** — водород (атом воды), **S** — сера, ⋯ — водородные связи. С термодинамической точки зрения нуклеация происходит только в том случае, если свободная энергия Гиббса гидратной фазы становится ниже свободной энергии газовой и водной фаз [7; 5]:

$\Delta G=\Delta Gs+\Delta Gv$

ΔGs— положительная поверхностная свободная энергия, затрачиваемая на формирование поверхности ядра;

ΔGv— объёмная свободная энергия, уменьшающаяся в результате образования новой гидратной фазы.

Ядро гидрата переходит в устойчивое состояние только после преодоления максимума общей свободной энергии, после чего начинается рост кристалла.

В трубопроводах природного газа данный процесс обычно протекает на поверхности стенок труб, клапанов, арматуры, частиц ржавчины или механических примесей. Эти участки служат центрами гетерогенной нуклеации и могут многократно ускорять процесс образования гидратов. Поэтому в промышленной практике предотвращение стадии нуклеации осуществляется посредством осушки газа, применения теплообменников в технологической системе для поддержания температуры выше границы гидрат образования, а также использования таких ингибиторов, как метанол и моноэтиленгликоль (МЭГ).

Заключение

На основании результатов исследования установлено, что образование гидратов в среде природного газа представляет собой многостадийный физико-химический процесс, протекающий под совместным воздействием термодинамических и кинетических факторов. Начальной и определяющей стадией гидрат образования является нуклеация. Установлено, что в результате кластеризации молекул воды, формирования клатратных ячеек и проникновения молекул газа в эти ячейки образуется устойчивое ядро гидрата.

Основными факторами, влияющими на процесс гидрат образования, являются снижение температуры, повышение давления и наличие достаточного количества свободной воды в составе природного газа. CH_4, CO_2 и H_2S, содержащиеся в природном газе, являются основными гидрат образующими компонентами. Установлено, что гидрат, образующийся при взаимодействии воды с H_2S, характеризуется высокой стабильностью и коррозионной активностью и представляет наибольшую опасность для технологического оборудования. Рост и агломерация образовавшихся гидратных кристаллов приводят к уменьшению проходного сечения трубопровода, увеличению гидравлического сопротивления и потерь давления, а также к возникновению нарушений в работе технологической системы, что приводит к снижению её производительности.

Кроме того, установлено, что стенки трубопроводов, арматура и механические примеси могут выступать в качестве центров гетерогенной нуклеации, ускоряя процесс образования гидратов. Поэтому эффективная дегидратация природного газа, поддержание его температуры выше границы гидрат образования и, при необходимости, применение гидратных ингибиторов являются основными технологическими мерами предотвращения

гидрат образования. Полученные результаты служат научной основой для совершенствования процессов подготовки природного газа и обеспечения его надёжной транспортировки по магистральным трубопроводам.

Список литературы

1. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Факторы, влияющие на скорость роста газовых кристаллогидратов // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 1. – С. 49–56.
2. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. – М.: ИРЦ Газпром, 2004. – 509 с.
3. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
4. Қодиров Н.Т., Узоқов А.А., Утемуратов А.Б.М., Тўраев Т.Б. Табиий газни сепараторда тозалаш жараёнининг гидродинамик кўрсатгичларини оптималлаштириш // Development of Science. – 2026. – Т. 4.
5. Нестеров А.Н. Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: дис. … д-ра хим. наук. – Тюмень, 2006. – 280 с.
6. Хайруллин М.Х., Шамсиев М.Н., Тулупов Л.А. Моделирование гидратообразования в газопроводах // Нефтегазовое дело. – 2005. – № 1. – 3 с. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Hairullin/Hairullin_1.pdf (дата обращения: 22.09.2026).
7. Arjun A., Bolhuis P.G. Homogeneous nucleation of crystalline methane hydrate in molecular dynamics transition paths sampled under realistic conditions // The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Т. 158. – Art. 044504. – DOI: 10.1063/5.0124852.
8. Guo G.-J., Zhang Z. Open questions on methane hydrate nucleation // Communications Chemistry. – 2021. – Т. 4. – Art. 102. – DOI: 10.1038/s42004-021-00539-6.
9. Ke W., Svartaas T.M., Chen D. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2019. – Т. 61. – P. 169–196. – DOI: 10.1016/j.jngse.2018.10.021.
10. Li Z., Yu W., Ding L. Unraveling the Microscopic Influence Mechanism of H_2S on Methane Hydrate Formation via Molecular Simulation Techniques // Langmuir. – 2026. – Т. 42. – P. 860–872. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.5c04991.
11. Salamat Y., Moghadassi A., Illbeigi M., Eslamimanesh A., Mohammadi A.H. Experimental study of hydrogen sulfide hydrate formation: Induction time in the presence and absence of kinetic inhibitor // Journal of Energy Chemistry. – 2013. – Т. 22. – P. 114–118. – DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60015-7.
12. Uzoqov A.A. To‘rayev T.B., Raximov H.N. Tabiiy gazni gazkondensatidan va mexanik qo‘shimchalardan tozalash samaradorligini oshirish // Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnal. – 2025. – № 2.
13. Ward Z.T., Deering C.E., Marriott R.A., Sum A.K., Sloan E.D., Koh C.A. Phase Equilibrium Data and Model Comparisons for H_2S Hydrates // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2015. – Т. 60. – P. 403–408. – DOI: 10.1021/je500657f.

References

1. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Faktory, vliyayushchie na skorost rosta gazovykh kristallogidratov [Factors influencing the growth rate of gas clathrate hydrates] // Neftepromyslovoe delo. – 2015. – No. 1. – P. 49–56. (In Russ.).
2. Salamat Y., Moghadassi A., Illbeigi M., Eslamimanesh A., Mohammadi A.H. Experimental study of hydrogen sulfide hydrate formation: Induction time in the presence and absence of kinetic inhibitor // Journal of Energy Chemistry. – 2013. – Vol. 22, No. 1. – P. 114–118. – DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60015-7.
3. Guo G.-J., Zhang Z. Open questions on methane hydrate nucleation // Communications Chemistry. – 2021. – Vol. 4. – Art. 102. – DOI: 10.1038/s42004-021-00539-6.
4. Nesterov A.N. Kinetika i mekhanizm gidratoobrazovaniya gazov v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Kinetics and mechanism of gas hydrate formation in the presence of surfactants]: dis. … dokt. khim. nauk. – Tyumen, 2006. – 280 P. (In Russ.).
5. Khairullin M.Kh., Shamsiev M.N., Tulupov L.A. Modelirovanie gidratoobrazovaniya v gazoprovodakh [Modeling of hydrate formation in gas pipelines] // Neftegazovoe delo. – 2005. – No. 1 [Электронный ресурс]. – URL: http://www.ogbus.ru/authors/Hairullin/Hairullin_1.pdf (accessed: 22.09.2026). (In Russ.).
6. Arjun A., Bolhuis P.G. Homogeneous nucleation of crystalline methane hydrate in molecular dynamics transition paths sampled under realistic conditions // The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Vol. 158, No. 4. – Art. 044504. – DOI: 10.1063/5.0124852.
7. Ke W., Svartaas T.M., Chen D. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2019. – Vol. 61. – P. 169–196. – DOI: 10.1016/j.jngse.2018.10.021.
8. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh [Gas hydrates under natural conditions]. – Moscow: Nedra, 1992. – 236 P. (In Russ.).
9. Istomin V.A., Kvon V.G. Preduprezhdenie i likvidatsiya gazovykh gidratov v sistemakh dobychi gaza [Prevention and elimination of gas hydrates in gas production systems]. – Moscow: IRC Gazprom, 2004. – 509 P. (In Russ.).
10. Li Z., Yu W., Ding L. Unraveling the Microscopic Influence Mechanism of H_2S on Methane Hydrate Formation via Molecular Simulation Techniques // Langmuir. – 2026. – Vol. 42, No. 1. – P. 860–872. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.5c04991.
11. Ward Z.T., Deering C.E., Marriott R.A., Sum A.K., Sloan E.D., Koh C.A. Phase Equilibrium Data and Model Comparisons for H_2S Hydrates // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2015. – Vol. 60, No. 2. – P. 403–408. – DOI: 10.1021/je500657f.
12. Uzoqov A.A. To‘rayev T.B., Raximov H.N. Tabiiy gazni gazkondensatidan va mexanik qo‘shimchalardan tozalash samaradorligini oshirish // Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnal. – 2025. – No. 2. – P. 113–119.

13. Qodirov N.T., Uzoqov A.A., Utemuratov A.B.M. To‘raev T.B. Tabiiy gazni separatorda tozalash jarayonining gidrodinamik ko‘rsatgichlarini optimallashtirish [Optimization of hydrodynamic parameters of the natural gas purification process in a separator] // Development of Science. – 2026. – Vol. 4, No. 3. – P. 174–184.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Статья поступила в редакцию: 26.08.2026
Статья принята к публикации: 04.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 544.723.5+549.67

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23499

Инфракрасно-спектроскопическая характеристика гидротермально синтезированного цеолита NaL

Бахронов Хаёт Нурович
д-р хим. наук, проф.
Ташкентский университет информационных технологий им. Мухаммада аль-Хорезмий
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: baxronov@mail.ru

Джуманов Анвар Алишерович
преподаватель
Академический лицей при Ташкентском университете информационных технологий им. Мухаммада аль-Хорезми
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: jumanovanvar777@gmail.com

Собиржонова Сурайё Тохир кизи
базовый докторант
Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: sobirjonovasurayyo59@gmail.com

Холмедов Хамид Махкамович
канд. физ.-мат. наук, доц., заведующий кафедрой физики, Ташкентский университет информационных технологий им. Мухаммада аль-Хорезмий
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: hxolmedov@mail.ru

Ахмедова Нодира Аминджановна
канд. физ.-мат. наук, доц.
Ташкентский университет информационных технологий им. Мухаммада аль-Хорезмий
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nodiraxon2402@gmail.com

Холиков Камолиддин Абдиганиевич
д-р филос. (PhD) по техническим наукам, ст. преподаватель
Ташкентский университет информационных технологий им. Мухаммада аль-Хорезмий
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xoliqov260887@gmail.com

Библиографическое описание: Инфракрасно-спектроскопическая характеристика гидротермально синтезированного цеолита NaL // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Бахронов Х.Н. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23499

Infrared-spectroscopic characterization of hydrothermally synthesized NaL zeolite

Bakhronov Khayot
doctor of Chemical Sciences, Professor
Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad al-Khwarizmi
Uzbekistan, Tashkent
Jumanov Anvar
teacher
at the Academic Lyceum under the Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad al-Khwarizmi Tashkent, Uzbekistan
Sobirjonova Surayyo
Basic Doctoral Candidate of the Namangan State Technical University Namangan, Uzbekistan
Kholmedov Khamid
candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor
Head of Physics Department of Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad al-Khwarizmi
Uzbekistan, Tashkent
Akhmedova Nodira
candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad Al-Khwarizmi
Uzbekistan, Tashkent
Kamoliddin Kholikov
doctor of Philosophy (PhD) in Technical Sciences, Senior Lecturer
Muhammad al-Khwarizmi Tashkent University of Information Technologies
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

В работе представлены результаты инфракрасно-спектроскопического исследования гидротермально синтезированного цеолита NaL, относящегося к структурному типу LTL. Цель исследования заключалась в идентификации основных полос поглощения, установлении их принадлежности к функциональным группам и характеристическим колебаниям алюмосиликатного каркаса синтезированного материала. Исследование проводили методом инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием в диапазоне волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$. В ИК-спектре образца идентифицировано девять полос поглощения. Широкая полоса при 3422,74 $см^{-1}$ и полоса при 1644,57 $см^{-1}$ отнесены соответственно к валентным колебаниям O–H гидроксильных групп и адсорбированной воды и деформационным колебаниям H–O–H. Наиболее интенсивная полоса при 999,95 $см^{-1}$ соответствует асимметричным валентным колебаниям связей T–O–T (T=Si, Al) алюмосиликатного каркаса. Полоса при 665,16 $см^{-1}$ связана с симметричными валентными колебаниями T–O–T, а полоса при 553,44 $см^{-1}$ отнесена к колебаниям двойных колец (D6R) вторичных структурных единиц. Деформационные колебания связей T–O проявляются при 464,91 $см^{-1}$. Дополнительно обнаружены слабые полосы при 2926,43, 2855,14 и 1399,70 $см^{-1}$, не являющиеся диагностическими для алюмосиликатного каркаса. Совокупность установленных спектральных характеристик согласуется с формированием каркаса цеолита структурного типа LTL. Полученные результаты позволяют охарактеризовать основные

функциональные группы и особенности каркасных колебаний синтезированного цеолита NaL и могут служить основой для дальнейшего изучения его структурных, адсорбционных и ионообменных свойств.

Abstract

This study presents the results of an infrared spectroscopic investigation of hydrothermally synthesized NaL zeolite belonging to the LTL framework type. The aim of the study was to identify the main absorption bands and assign them to the corresponding functional groups and characteristic vibrations of the aluminosilicate framework of the synthesized material. The sample was investigated by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy over the wavenumber range of 4000–400 cm^{-1}. Nine absorption bands were identified in the FTIR spectrum. The broad band at 3422.74 cm^{-1} and the band at 1644.57 cm^{-1} were assigned to O–H stretching vibrations of hydroxyl groups and adsorbed water and to H–O–H bending vibrations, respectively. The most intense band at 999.95 cm^{-1} corresponds to the asymmetric stretching vibrations of T–O–T (T=Si, Al) bonds in the aluminosilicate framework. The band at 665.16 cm^{-1} was attributed to symmetric T–O–T stretching vibrations, whereas the band at 553.44 cm^{-1} was assigned to vibrations of double rings (D6R) representing secondary building units of the zeolite framework. The T–O bending vibrations were observed at 464.91 cm^{-1}. In addition, weak bands at 2926.43, 2855.14, and 1399.70 cm^{-1} were detected; these bands are not diagnostic of the aluminosilicate framework. The overall spectral characteristics are consistent with the formation of an LTL-type zeolite framework. The obtained results provide insight into the principal functional groups and framework vibrations of the synthesized NaL zeolite and may serve as a basis for further investigations of its structural, adsorption, and ion-exchange properties.

Ключевые слова: цеолит NaL, структура LTL, ИК-спектр, каркасные колебания, функциональные группы, тетраэдры SiO_4 и AlO_4.

Keywords: NaL zeolite, LTL structure, FTIR spectroscopy, framework vibrations, functional groups, SiO_4 and AlO_4 tetrahedra.

Введение

Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты с упорядоченной микропористой структурой, образованной сочленёнными тетраэдрами SiO_4 и AlO_4. Среди структурных типов цеолитов особое место занимает цеолит NaL, относящийся к структурному семейству LTL, каркас которого образован системой одномерных гексагональных каналов диаметром около 0.71 нм. Такая структура делает цеолит NaL перспективным материалом для процессов селективной адсорбции молекул, каталитического превращения углеводородов и создания супрамолекулярных систем типа «гость-хозяин» [1, с. 68; 13, с. 1943; 15, с. 2606]. Помимо каталитических и оптических приложений, упорядоченная канальная структура и выраженная катион обменная способность делают цеолит NaL перспективным материалом для адсорбционного извлечения ионов тяжёлых металлов и радионуклидов из водных сред, а также для создания газ чувствительных сенсорных композитов на его основе [5, с. 101; 14, с. 52].

Синтез цеолита NaL, как правило, осуществляется гидротермальным методом с использованием силикатных и алюминатных прекурсоров в щелочной среде. В ходе гидротермальной кристаллизации формируется характерный каркас LTL, при этом контроль условий синтеза определяет фазовую чистоту, морфологию и размер получаемых кристаллов [14, с. 52; 6, с. 2742; 9, с. 1413; 11, с. 101326].

Инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИК-Фурье) является одним из основных методов идентификации функциональных групп и каркасных колебаний синтетических цеолитов, позволяя установить наличие связей T-O-T (T=Si, Al), гидроксильных групп и адсорбированной воды, а также получить косвенную информацию о соотношении Si/Al в каркасе [5, с. 106683; 2, с. 4036].

Целью настоящей работы является анализ ИК-спектра гидротермально синтезированного цеолита NaL, идентификация основных полос поглощения и их отнесение к соответствующим функциональным группам и каркасным колебаниям.

Материалы и методы

Цеолит NaL получали методом гидротермальной кристаллизации из химически чистых исходных компонентов — алюмината натрия ($NaAlO_2$) и силиката натрия (Na_2SiO_3) [3, с. 436–443]. Состав реакционной смеси соответствовал следующему молярному соотношению:

$1Al_2O_3:2SiO_2:3Na_2O:60H_2O$

Для приготовления алюминатного раствора 1,35 г $NaAlO_2$ растворяли в 10 мл дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке при 50 °C в течение 1 часа до получения однородного раствора.

Отдельно готовили силикатный раствор. Для этого 1,7 мл жидкого стекла с плотностью ρ=1,18 г/мл, что соответствует приблизительно 2,0 г, добавляли к 10 мл дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке при 50 °C в течение 2 часов до образования однородного раствора.

На стадии формирования геля приготовленный силикатный раствор постепенно, по каплям, добавляли к алюминатному раствору при постоянном перемешивании. Полученную реакционную смесь выдерживали при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке при 50 °C в течение 24 часов до образования однородного алюмосиликатного геля.

Сформированный гель переносили в автоклав с тефлоновым вкладышем и подвергали гидротермальной кристаллизации при 120 °C в течение суток (24 ч.).

После завершения кристаллизации твёрдую фазу отделяли фильтрованием и многократно промывали дистиллированной водой до достижения pH≈7. Полученный продукт высушивали при 110 °C в течение 6 часов, после чего подвергали термической обработке при 400 °C в течение 4 часов. В результате получали кристаллический цеолит NaL, который использовали для последующих структурных исследований.

ИК-спектроскопическое исследование синтезированного цеолита NaL проводили методом инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием на спектрометре ALPHA II FT-IR (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$. Для регистрации ИК-спектра предварительно высушенный порошкообразный образец цеолита NaL помещали непосредственно на измерительную поверхность ATR-приставки и обеспечивали плотный

контакт образца с кристаллом. Полученный спектр обрабатывали путём определения положения полос поглощения и их отнесения к соответствующим функциональным группам и колебаниям алюмосиликатного каркаса на основании литературных данных [7, с. 110683; 8, с. 13200].

Результаты и обсуждение

Идентификация полос поглощения. На ИК-спектре синтезированного образца цеолита NaL (Рисунок 1) идентифицировано девять полос поглощения (Таблица 1), охватывающих область гидроксильных и каркасных колебаний.

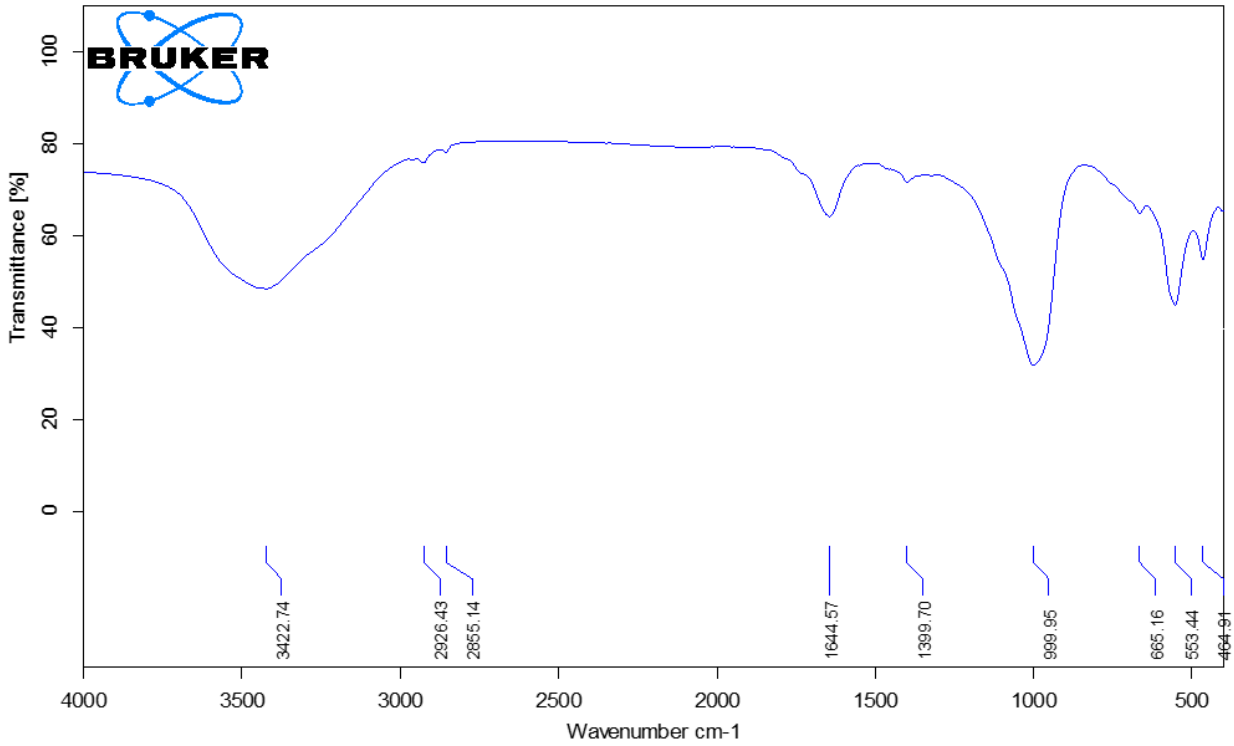


Рисунок 1. ИК-Фурье спектр синтезированного образца цеолита NaL

Таблица 1. Отнесение полос поглощения ИК-спектра цеолита NaL

№	ν, см$^{-1}$	Отнесение полосы поглощения
1	3422.74	ν(O-H) — валентные колебания гидроксильных групп/адсорбированной воды
2	2926.43	ν(C-H) — слабая, следовая полоса
3	2855.14	ν(C-H) — слабая, следовая полоса
4	1644.57	δ(H-O-H) — деформационные колебания адсорбированной воды
5	1399.70	слабая полоса, вероятно следовая
6	999.95	ν_{as}(T-O-T) — асимметричные валентные колебания каркаса (главная полоса)
7	665.16	ν_{s}(T-O-T) — симметричные валентные колебания каркаса
8	553.44	колебания двойных колец (D6R) вторичных структурных единиц
9	464.91	δ(T-O) — деформационные колебания связей T-O

Индивидуальное обсуждение полос поглощения. Полоса при 3422.74 $см^{-1}$ представляет собой широкую асимметричную полосу, обусловленную суперпозицией валентных колебаний O-H связей молекулярной воды, удерживаемой в каналах структуры LTL посредством водородных связей, а также поверхностных силанольных групп (Si-OH), локализованных на дефектах и внешней поверхности кристаллитов. Значительная ширина полосы отражает широкое распределение прочности водородных связей в гидратной оболочке катионов Na^+, компенсирующих отрицательный заряд каркаса [10, с. 176472, с. 4036].

В области 2926.43 $см^{-1}$ проявляется слабая полоса, соответствующая асимметричным валентным колебаниям C-H связей алифатических групп. Ввиду отсутствия органических структурообразующих агентов в составе синтезированного цеолита данная полоса, вероятнее всего, обусловлена следовой адсорбцией атмосферных углеводородов на поверхности образца и не имеет отношения к алюмосиликатному каркасу.

Сопутствующая ей полоса симметричных валентных колебаний C-H связей при 2855.14 $см^{-1}$ дополняет данную пару. Совместное появление этих полос типично для следовых алифатических примесей и подтверждает их неструктурное происхождение ввиду низкой интенсивности относительно каркасных полос. Деформационные колебания H-O-H молекул воды, физически адсорбированной в каналах структуры LTL, проявляются полосой при 1644.57 $см^{-1}$. Положение и интенсивность данной полосы традиционно используются как индикатор степени гидрофильности каркаса и содержания цеолитной воды; при термической дегидратации интенсивность данной полосы, как правило, существенно снижается [10, с. 176472].

Полоса низкой интенсивности при 1399.70 $см^{-1}$ характеризуется затруднённым точным отнесением. С учётом слабой выраженности она может быть связана либо с обертонными и составными колебаниями, либо со следовой адсорбцией атмосферного CO_2 в виде поверхностных карбонатных структур; ввиду низкой интенсивности данная полоса не является диагностической для идентификации каркаса.

Наиболее интенсивной полосой спектра является полоса при 999.95 $см^{-1}$, соответствующая асимметричным валентным колебаниям ν_{as}(T-O-T) внутренних тетраэдров [SiO_4] и [AlO_4], связанных через мостиковые атомы кислорода. Поскольку связи Al-O длиннее и слабее связей Si-O, увеличение содержания алюминия в каркасе закономерно смещает данную полосу в сторону меньших волновых чисел; согласно калибровочной зависимости, установленной для области 950 – 1090 $см^{-1}$, положение полосы при 999.95 $см^{-1}$ указывает на умеренное содержание алюминия в каркасе синтезированного цеолита LTL [14, с. 52; 11, с. 10132613]. Симметричные валентные колебания νs(T-O-T) проявляются полосой при 665.16 см-1, обусловленной синфазным смещением мостиковых атомов кислорода относительно тетраэдрических катионов. В отличие от асимметричной моды, данная полоса менее чувствительна к соотношению Si/Al и играет роль дополнительного, вспомогательного подтверждения целостности тетраэдрического каркаса [11, с. 10132613]. Колебаниям двойных колец (D6R) вторичных структурных единиц каркаса соответствует полоса при 553.44 $см^{-1}$. Согласно результатам DFT-расчётов колебательных мод кластерных моделей D6R с отношением Si/Al ≈ 5, данная полоса теоретически ожидается в диапазоне 570 – 600 $см^{-1}$ [14, с. 52]; каркас LTL, наряду с рядом других структурных типов, содержит D6R в качестве

вторичной структурной единицы, что делает данную полосу структурным отпечатком упорядоченной организации каркаса. Наблюдаемое незначительное смещение относительно теоретического диапазона может быть связано с иным распределением Si, Al в кольце и природой компенсирующего катиона [8, с. 13200]. Завершает набор каркасных полос деформационная полоса связей T-O при 464.91 $см^{-1}$, обусловленная угловыми искажениями отдельных тетраэдров [SiO_4] и [AlO_4]. Будучи характерной практически для всех алюмосиликатных каркасов независимо от структурного типа, данная полоса менее специфична для идентификации конкретной топологии, однако служит дополнительным подтверждением сохранности тетраэдрической координации катионов каркаса [11, с. 10132613]. Сопоставление с литературными данными. Совокупность идентифицированных полос поглощения — широкая полоса O-H, полоса деформационных колебаний воды, а также набор каркасных полос в области 1000–450 $см^{-1}$ — согласуется с данными, представленными в работах, посвящённых синтезу и ИК-спектроскопической характеристике различных типов цеолитов, включая структурный тип LTL [5, с. 101; 14, с. 52; 4, с. 122; 6, с. 2742; 9, с. 1413; 11, с. 101326, 12, с. 1, 16, с. 341]. Положение и относительное распределение полос асимметричных и симметричных валентных колебаний, а также полосы двойных колец, хорошо соответствуют типичным диапазонам, приводимым для алюмосиликатных цеолитных каркасов [11, с. 101326]. Это подтверждает успешное формирование кристаллического каркаса LTL в результате применённого гидротермального метода синтеза.

Заключение

Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что гидротермально синтезированный образец цеолита NaL характеризуется набором полос поглощения, типичных для структурного типа LTL. Широкая полоса при 3422.74 см-1 и полоса при 1644.57 см-1 отнесены к гидроксильным группам и адсорбированной воде, тогда как полосы при 999.95, 665.16, 553.44 и 464.91 см-1 соответствуют каркасным колебаниям связей T-O-T и вторичных структурных единиц. Положение главной полосы асимметричных валентных колебаний (999.95 $см^{-1}$) указывает на умеренное содержание алюминия в каркасе, характерное для цеолита LTL. Полученные результаты подтверждают эффективность применённого гидротермального метода синтеза для получения цеолита NaL с хорошо сформированной каркасной структурой и создают основу для дальнейших исследований его текстурных, адсорбционных и ионообменных свойств.

Список литературы

1. Ivanova I., Ponomareva O., Andriyako E., Nesterenko N. Innovations in Zeolite Catalysis // Energy Policy. – 2021. – № 6. – P. 68–79.
2. Alotaibi A.M. An overview of zeolites: from historical background to diverse applications // Molecules. – 2025. – T. 30. – Art. 4036. – DOI: 10.3390/molecules30204036.
3. Bakhronov Kh., Jumanov A., Sobirjonova S., Giyosova R. Hydrothermal synthesis and XRD characterization of NaL zeolite with ltl framework // Scientific and Technical Journal of NamIET. – 2025. – T. 10. – P. 436–443.

4. Bello M.O. Abdus-Salam N., Adekola F.A., Oyewumi-Musa R.T., Pal U. Synthesis and characterization of zeolite Y from agricultural and municipal wastes: a waste management approach // Waste Management Bulletin. – 2024. – T. 2. – P. 122–129.
5. Dandotia A., Tomar S.S., Dipak P., Tiwari R.K. Studies on the synthesis and characterization of zeolite-LTL/PPy composite for gas sensing application // Bulletin of Materials Science. – 2022. – T. 45. – Art. 101. – DOI: 10.1007/s12034-022-02674-9.
6. Lach M., Grela A., Komar N. et al. Calcined post-production waste as materials suitable for the hydrothermal synthesis of zeolites // Materials. – 2019. – T. 12. – Art. 2742. – DOI: 10.3390/ma12172742.
7. Ma Y.-K., Rigolet S., Michelin L., Paillaud J.-L., Mintova S., Khoerunnisa F., Daou T.J., Ng E.-P. Facile and fast determination of Si/Al ratio of zeolites using FTIR spectroscopy technique // Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – T. 311. – Art. 110683. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110683.
8. Mikosch H., Uzunova E.L., Nikolov G.St. Vibrational modes of double six-member rings of oxygen-bridged silicon and aluminum atoms in zeolites: a DFT study // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – T. 108. – P. 13200–13207. – DOI: 10.1021/jp0486189.
9. Panek R., Madej J., Bandura L. et al. Recycling of waste solution after hydrothermal conversion of fly ash on a semi-technical scale for zeolite synthesis // Materials. – 2021. – T. 14. – Art. 1413. – DOI: 10.3390/ma14061413.
10. Pérez-Botella E., Valencia S., Rey F. Pérez-Botella E., Valencia S., Rey F. Zeolites in adsorption processes: state of the art and future prospects // Chemical Reviews. – 2022. – T. 122. – P. 17647–17695. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00140.
11. Ristić A. Ristić A., et al. Recent progress in zeolite X synthesis from industrial waste // Chemical Engineering Journal Advances. – 2026. – T. 27. – Art. 101326. – DOI: 10.1016/j.ceja.2026.101326.
12. Shin S., Kim M.-J. Hydrothermal synthesis of zeolites from residual waste generated via indirect carbonation of coal fly ash // Sustainable Environment Research. – 2024. – T. 34. – P. 1–8. – DOI: 10.1186/s42834-023-00206-6.
13. Su X., Zan W., Bai X., Wang G., Wu W. Synthesis of microscale and nanoscale ZSM-5 zeolites: effect of particle size and acidity of Zn modified ZSM-5 zeolites on aromatization performance // Catalysis Science & Technology. – 1952. – T. 7. – P. 1943–1952.
14. Ye Z., Kong L., Zhao Y. et al. Alkalinity-controlled zeolite nucleation and growth: ultrafast synthesis of total-morphology zeolite L mesocrystals and adsorption evaluation // Chemical Synthesis. – 2022. – T. 2. – P. 52–72.
15. Zeng C., Hu Q. Zeolite catalysts in industrial processes // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2019. – T. 27. – P. 2606–2614.
16. Zhu T., Zhang X., Han Y., Liu T., Wang B., Zhang Z. Preparation of zeolite X by the aluminum residue from coal fly ash for the adsorption of volatile organic compounds // Frontiers in Chemistry. – 2019. – T. 7. – Art. 341. – DOI: 10.3389/fchem.2019.00341.

Статья поступила в редакцию: 20.10.2026
Статья принята к публикации: 28.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 546.73+546.74+546.18:544.1

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23625

Гидротермальный синтез и физико-химическое исследование системы Ni-Co-P

Рашидова Камила Хамидовна
DSc, доц.
Джизакский государственный педагогический университет
Республика Узбекистан, г. Джизак
E-mail: tunikom57@mail.ru

Тургунов Анвар Исроил угли
докторант
Джизакский государственный педагогический университет
Республика Узбекистан, г. Джизак

Мусакаева Сабина Ришатовна
докторант
Джизакский государственный педагогический университет
Республика Узбекистан, г. Джизак

Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of the Ni–Co–P system

Rashidova Kamila
(DSc), Associate Professor
Jizzakh State Pedagogical University
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Turgunov Anvar
Doctoral Student
Jizzakh State Pedagogical University
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Musakaeva Sabina
Doctoral Student
Jizzakh State Pedagogical University
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Библиографическое описание: Рашидова К.Х., Тургунов А.И.У., Мусакаева С.Р. Гидротермальный синтез и физико-химическое исследование системы Ni-Co-P // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23625

Аннотация

В статье предполагается, что гидротермальная обработка солей никеля и кобальта в присутствии красного фосфора и гидроксида калия сопровождается конкурирующим образованием фосфорсодержащих и кислородсодержащих компонентов, влияющих на элементный состав и морфологические особенности конечного продукта. Цель работы заключалась в получении Ni–Co–P-содержащего материала и установлении особенностей его морфологии, локального элементного состава и химических связей. Синтез проводили из $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, красного фосфора и KOH при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:5 и 1:1:3. Гидротермальную обработку осуществляли при 200 °C в течение 24 ч. Полученный материал исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и ИК-спектроскопии. СЭМ-изображения выявили неоднородную иерархическую морфологию, представленную агломератами радиально ориентированных игольчатых и пластинчатых кристаллитов. По данным ЭДС массовые доли элементов составили: Ni - 26,71 %, Co - 3,20 %, P - 32,18 %, O - 36,85 % и C - 1,06 %. Рассчитанное атомное отношение Ni:Co составило приблизительно 8,38:1, что свидетельствует о преимущественном содержании никеля в локально проанализированной области и несоответствии состава исходному мольному отношению металлов 1:1. В ИК-спектре зарегистрированы полосы, относимые к колебаниям поверхностных O–H-групп, адсорбированной воды, связей P–O и P–O–P, а также металл–кислородных фрагментов. Совокупность полученных результатов указывает на формирование морфологически и элементно неоднородной Ni–Co–P-содержащей системы с существенным содержанием кислородсодержащих фосфорных компонентов. Установление фазового состава и подтверждение присутствия индивидуальных фосфидных фаз требуют сопоставления результатов с данными рентгенофазового и поверхностно-чувствительного анализа.

Abstract

This study proposes that the hydrothermal treatment of nickel and cobalt salts in the presence of red phosphorus and potassium hydroxide involves the competitive formation of phosphorus-containing and oxygen-containing components, which influence the elemental composition and morphological characteristics of the final product. The aim of this work was to synthesize a Ni–Co–P-containing material and determine its surface morphology, local elemental composition, and bonding characteristics. The synthesis was carried out using $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, red phosphorus, and KOH at initial Ni:Co:P molar ratios of 1:1:5 and 1:1:3. Hydrothermal treatment was conducted at 200 °C for 24 h. The resulting material was characterized by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and Fourier-transform infrared spectroscopy.

The SEM images revealed a heterogeneous hierarchical morphology consisting of agglomerates of radially oriented needle-like and plate-like crystallites. According to the EDS results, the elemental mass fractions were 26.71 wt.% Ni, 3.20 wt.% Co, 32.18 wt.% P, 36.85 wt.% O, and 1.06 wt.% C. The calculated local atomic ratio of Ni:Co was approximately 8.38:1, indicating nickel enrichment within the analyzed region and a substantial deviation from the initial

Ni:Co molar ratio of 1:1. The FTIR spectrum exhibited absorption bands attributable to the vibrations of surface O–H groups, adsorbed water, P–O and P–O–P bonds, and metal–oxygen moieties.

The combined results indicate the formation of a morphologically and compositionally heterogeneous Ni–Co–P-containing system with a substantial proportion of oxygen-containing phosphorus components. Definitive determination of the phase composition and confirmation of individual phosphide phases require complementary X-ray diffraction and surface-sensitive analyses.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, Ni–Co–P-содержащий материал, красный фосфор, морфология поверхности, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ИК-спектроскопия, кислородсодержащие фосфорные компоненты.

Keywords: hydrothermal synthesis, Ni–Co–P-containing material, red phosphorus, surface morphology, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, FTIR spectroscopy, oxygen-containing phosphorus components.

Введение

Водородная энергетика рассматривается как одно из перспективных направлений устойчивого развития энергетических систем [1]. Электрохимическое расщепление воды позволяет получать водород высокой чистоты, однако эффективность данного процесса ограничивается медленной кинетикой электродных реакций [2]. Фосфиды переходных металлов представляют интерес в качестве функциональных материалов благодаря регулируемому составу, электронной проводимости и возможности формирования развитой поверхности [3]. Hu с соавторами получили иерархические полые Ni–Co–P-наноструктуры с ориентированными нанослоями и исследовали их электрокаталитические свойства в процессах расщепления воды [4]. Ma с соавторами синтезировали трёхмерные наноструктуры фосфида никеля-кобальта и изучили их активность в реакции выделения водорода в кислой и щелочной средах [5]. Гидротермальное получение никель-, кобальт- и Ni–Co–P-содержащих материалов с использованием красного фосфора рассмотрено в ряде исследований [6, 7].

В последующих работах изучены морфологические, структурные и электрокаталитические характеристики Ni–Co–P-содержащих систем [8–15]. Современные обзорные исследования посвящены методам синтеза, механизмам формирования и функциональным свойствам фосфидов переходных металлов [16–18]. Несмотря на накопленные результаты, влияние исходного мольного соотношения Ni:Co:P при одностадийном гидротермальном взаимодействии хлоридов никеля и кобальта с красным фосфором в присутствии KOH изучено недостаточно. В частности, отсутствуют систематические сведения о влиянии содержания красного фосфора на морфологию продукта, локальный элементный состав и характер кислородсодержащих фосфорных групп. Указанные нерешённые вопросы определяют исследовательский пробел настоящей работы.

Научная новизна работы состоит в сравнительном исследовании морфологических, элементных и спектроскопических особенностей Ni–Co–P-содержащих продуктов, полученных в одинаковых гидротермальных условиях при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5. Установлено, что изменение исходного содержания красного фосфора сопровождается различиями в характере агрегации частиц и характеристиках полос поглощения, относимых к связям P–O и P–O–P. По данным локального ЭДС-анализа выявлены отклонение атомного отношения Ni:Co от исходного мольного отношения металлов 1:1 и присутствие значительного количества кислорода, согласующееся с результатами ИК-Фурье-спектроскопии. Цель настоящей работы заключалась в гидротермальном получении Ni–Co–P-содержащих продуктов при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5, сравнительном исследовании морфологии их поверхности и особенностей химических связей, а также определении локального элементного состава методом ЭДС.

Материалы и методы

Для синтеза использовали гексагидрат хлорида никеля(II) ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, ≥98 %), гексагидрат хлорида кобальта(II) ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, ≥98 %), красный фосфор (P, ≥99 %), гидроксид калия (KOH, ≥85 %), этанол (C_2H_5OH, ≥99,5 %) и деионизированную воду. Реагенты применяли без дополнительной очистки.

Ni–Co–P-содержащий материал получали одностадийным гидротермальным методом. В типичном синтезе 0,2377 г (1,00 ммоль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,2379 г (1,00 ммоль) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяли в 60 мл деионизированной воды при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке до образования однородного раствора. Затем последовательно добавляли 0,1549 г (5,00 ммоль) красного фосфора и 0,5611 г (10,00 ммоль) KOH. Исходное мольное соотношение Ni:Co:P составляло 1:1:5. Полученную суспензию переносили в герметично закрываемый автоклав из нержавеющей стали вместимостью 100 мл с тефлоновым вкладышем. Автоклав нагревали до 200 °C и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч. После завершения гидротермальной обработки автоклав естественным образом охлаждали до комнатной температуры. После каждого промывания продукт повторно центрифугировали при 7300 об·мин$^{-1}$ в течение 5 мин.После удаления надосадочной жидкости осадок трижды промывали деионизированной водой и трижды этанолом для удаления остаточных ионов и непрореагировавших исходных веществ.



Рисунок 1. Схема гидротермального синтеза Ni–Co–P-содержащего материала

После каждого промывания продукт повторно центрифугировали при 7800 об·мин$^{-1}$ в течение 5 мин. Полученный продукт сушили в вакуумном сушильном шкафу при 70 °C в течение 5 ч. Для оценки влияния исходного содержания красного фосфора проводили сравнительные синтезы при мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5 с сохранением остальных экспериментальных параметров. Полученные образцы исследовали в одинаковых условиях методами СЭМ, ЭДС и ИК-Фурье-спектроскопии. Для получения образца с исходным мольным соотношением Ni:Co:P = 1:1:3 к раствору, содержащему 0,2377 г (1,00 ммоль) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,2379 г (1,00 ммоль) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, добавляли 0,0929 г (3,00 ммоль) красного фосфора. Остальные параметры синтеза сохраняли неизменными. Последовательность основных стадий получения Ni–Co–P-содержащих материалов представлена на рис. 1. Образцы с исходными мольными соотношениями Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5 синтезировали при одинаковых экспериментальных условиях. При сравнении образцов учитывали различия в морфологии поверхности, локальном элементном составе и характеристиках ИК-спектров. Возможное формирование связей металл–фосфор условно представлено следующими схемами:

Ni–OH + P* → Ni–P,

Co–OH + P* → Co–P,

где P* обозначает совокупность реакционноспособных фосфорсодержащих частиц, образующихся в щелочной гидротермальной среде. Приведённые схемы не являются стехиометрическими уравнениями реакций и используются только для иллюстрации предполагаемого формирования связей Ni–P и Co–P. Морфологию и микроструктуру поверхности синтезированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе ZEISS EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия) в режиме высокого вакуума. Для подготовки к исследованию порошкообразный образец фиксировали на круглом металлическом держателе с помощью двусторонней электропроводящей углеродной ленты, обеспечивающей надёжное закрепление частиц и отвод поверхностного заряда. СЭМ-изображения регистрировали при ускоряющем напряжении EHT = 10,0 кВ и рабочем расстоянии WD = 8,5 мм. Съёмку проводили в режиме регистрации вторичных электронов с использованием SE-детектора и программного обеспечения SmartSEM. Локальный элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на аналитической системе Oxford Instruments AZtec Energy Advanced, оснащённой кремний-дрейфовым детектором X-act SDD и интегрированной в микроскоп ZEISS EVO MA 10. ЭДС-анализ проводили не менее чем в трёх различных участках поверхности каждого образца. Для каждой исследованной области регистрировали ЭДС-спектр и определяли массовые доли обнаруженных элементов. Результаты представлены в виде электронных микрофотографий с обозначением зон анализа, соответствующих ЭДС-спектров и таблиц локального элементного состава.

Содержание обнаруженных элементов выражали в массовых процентах. Для каждого образца анализировали не менее трёх различных участков поверхности. Результаты локального ЭДС-анализа использовали для оценки элементного состава отдельных исследованных участков поверхности. Качественный анализ химических связей и функциональных групп в синтезированных образцах проводили методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific, США). Спектры

регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$. Спектральное разрешение составляло не хуже 0,1 $см^{-1}$, а абсолютная погрешность определения волнового числа – не более ±0,2 $см^{-1}$. Измерения выполняли методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR) с использованием приставки с алмазным кристаллом. Порошкообразный образец размещали на поверхности ATR-кристалла и прижимали зондом для обеспечения стабильного контакта. Перед регистрацией каждого спектра образца записывали фоновый спектр в идентичных условиях и выполняли автоматическую коррекцию относительно фона. Обработку ИК-спектров проводили путём определения положений максимумов полос поглощения и их отнесения к соответствующим типам химических связей и функциональным группам. Интерпретацию проводили с учётом положения, интенсивности и формы полос поглощения, а также путём сопоставления ИК-спектров образцов, полученных при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5. Данные ИК-спектроскопии использовали для установления наличия поверхностных O–H-групп, адсорбированной воды и кислородсодержащих фосфорных групп со связями P–O и P–O–P. ИК-спектры не использовали для самостоятельной идентификации индивидуальных кристаллических фаз. Для оценки влияния исходного содержания красного фосфора проводили сравнительные синтезы при мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5 с сохранением остальных экспериментальных параметров. Полученные образцы исследовали в одинаковых условиях методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и ИК-Фурье-спектроскопии. Сопоставление полученных данных использовали для оценки влияния исходного мольного соотношения компонентов на морфологию поверхности, локальный элементный состав и особенности химических связей в продуктах синтеза.

Результаты и обсуждение

ИК-спектр синтезированной Ni–Co–P-содержащей системы характеризуется наличием широкой полосы в области 3195 $см^{-1}$, относимой к валентным колебаниям поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды. Полоса при 1637 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям молекул H_2O. В ИК-спектре обнаружены полосы, относящиеся к поверхностным O–H-группам, адсорбированной воде и колебаниям связей P–O и P–O–P. Слабый сигнал при 2325 $см^{-1}$ может быть связан с вкладом атмосферного CO_2 и поэтому не использовался для структурной идентификации образца. Сигналы при 735–711 $см^{-1}$ могут включать вклад колебаний мостиковых связей P–O–P в кислородсодержащих фосфорных группах (рис.2).

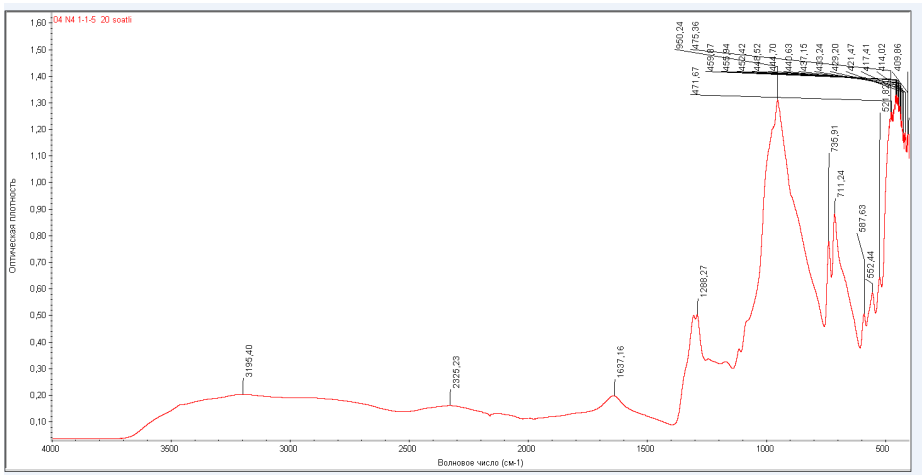


Рисунок 2. ИК-Фурье-спектр Ni–Co–P-содержащего образца, синтезированного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:5

Низкочастотные полосы в диапазоне 588–410 $см^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями фосфатного каркаса и колебаниями связей Ni–O и Co–O. Полученные данные указывают на вероятное присутствие кислородсодержащих фосфорных компонентов. Однозначное установление кристаллического фазового состава требует проведения рентгенофазового анализа. Наличие фосфидной фазы должно оцениваться преимущественно по данным рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

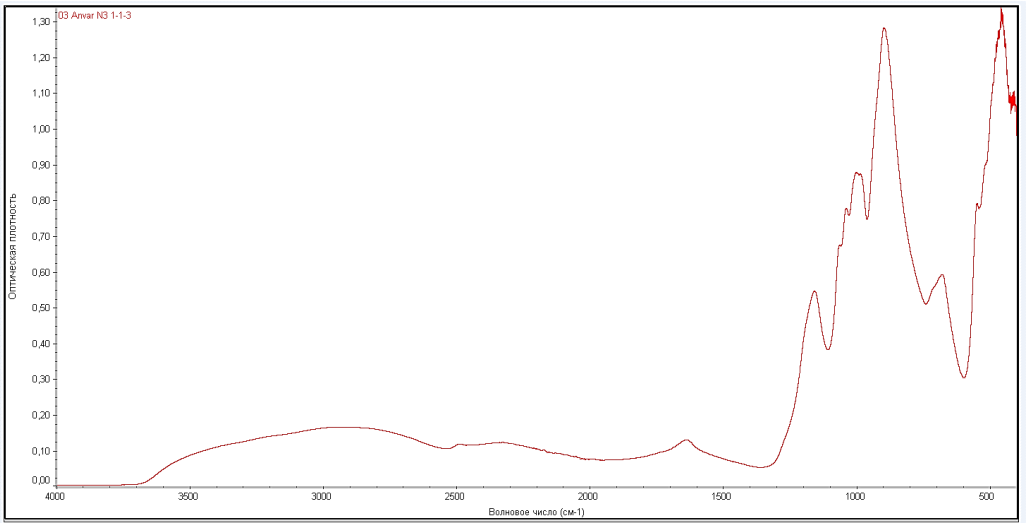


Рисунок 3. ИК-Фурье-спектр Ni–Co–P-содержащего образца, синтезированного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:3

ИК-Фурье-спектр образца, синтезированного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:3, представлен на рисунке 3**.** В спектре наблюдается широкая полоса поглощения в области 3600–2800 $см^{-1}$, обусловленная преимущественно валентными колебаниями поверхностных O–H-групп и молекул адсорбированной воды. Полоса в интервале 1650–1600 $см^{-1}$ может быть отнесена к деформационным колебаниям молекул воды. Слабый сигнал около 2325 $см^{-1}$, вероятно, обусловлен вкладом атмосферного CO_2 или особенностями регистрации фонового спектра; поэтому он не использовался для структурной идентификации образца.

Наиболее интенсивное поглощение наблюдается в диапазоне 1200–900 $см^{-1}$ и преимущественно связано с валентными колебаниями связей P–O в кислородсодержащих фосфорных группах. Сложная форма этой спектральной области и наличие нескольких перекрывающихся максимумов свидетельствуют о неоднородности локального координационного окружения атомов фосфора. Полосы в интервале 750–600 $см^{-1}$ могут быть связаны с колебаниями мостиковых связей P–O–P и деформационными колебаниями фосфатного каркаса. Низкочастотные полосы ниже 600 $см^{-1}$ могут включать вклад деформационных колебаний кислородсодержащих фосфорных групп, а также колебаний связей Ni–O и Co–O. Таким образом, результаты ИК-Фурье-спектроскопии указывают на присутствие в образце поверхностных гидроксильных групп, адсорбированной воды и кислородсодержащих фосфорных компонентов. Вместе с тем ИК-спектроскопия не позволяет самостоятельно подтвердить образование индивидуальной фосфидной фазы NiCoP. Данные ИК-Фурье-спектроскопии в сочетании с результатами ЭДС подтверждают присутствие Ni, Co, P и O в исследуемом образце и указывают на наличие кислородсодержащих фосфорных компонентов.

В ИК-спектрах обоих образцов зарегистрированы полосы, соответствующие колебаниям связей O–H, P–O и P–O–P. Увеличение исходного количества красного фосфора от соотношения Ni:Co:P = 1:1:3 до 1:1:5 не сопровождалось исчезновением кислородсодержащих фосфорных компонентов. Различия в форме и относительной интенсивности полос в области 1200–600 $см^{-1}$ могут отражать изменение локального окружения атомов фосфора. Однако количественная оценка содержания отдельных функциональных групп по ненормированным ИК-спектрам не проводилась. Сравнение образцов, полученных при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5, выявило различия в морфологии поверхности. Для обоих образцов характерно образование неоднородных агрегированных структур. Вместе с тем изменение исходного содержания красного фосфора сопровождалось изменением характера агрегации, плотности упаковки и рельефа поверхности. Наблюдаемые различия свидетельствуют о влиянии исходного соотношения компонентов на формирование морфологии продукта в гидротермальных условиях.

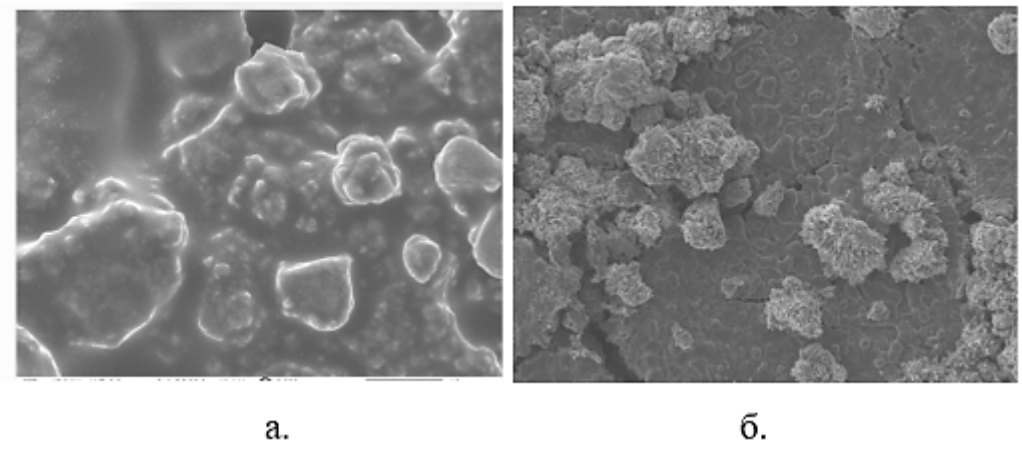


Рисунок 4. СЭМ-микрофотографии Ni–Co–P-содержащих образцов, синтезированных при различных исходных мольных соотношениях Ni:Co:P: а - 1:1:5; б - 1:1:3. Увеличение ×3500

Морфологические особенности Ni–Co–P-содержащих образцов, полученных при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:5 и 1:1:3, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Соответствующие СЭМ-микрофотографии представлены на рисунке 4. В обоих образцах наблюдается неоднородная поверхность, сформированная агломератами частиц различной формы и размера. В структуре присутствуют игольчатые и пластинчатые элементы, объединённые в более крупные агрегаты. Между ними выявляются углубления, межчастичные пустоты и участки рыхлого строения. Такая морфология может формироваться вследствие одновременного протекания процессов зародышеобразования, роста кристаллитов и их последующей агрегации в гидротермальных условиях.

Сравнение СЭМ-микрофотографий образцов выявило различия в характере агрегации частиц, плотности их упаковки и рельефе поверхности при изменении исходного мольного соотношения Ni:Co:P от 1:1:3 до 1:1:5. Наблюдаемые морфологические особенности могут быть связаны с влиянием содержания фосфорсодержащих компонентов на процессы зародышеобразования, роста и последующей агрегации структурных элементов в гидротермальных условиях. Сравнение СЭМ-изображений образцов, полученных при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:3 и 1:1:5, выявило различия в морфологии поверхности. Для обоих образцов характерно образование неоднородных агрегированных структур. Вместе с тем увеличение исходного содержания красного фосфора сопровождалось изменением характера агрегации, плотности упаковки и рельефа поверхности. Наблюдаемые различия свидетельствуют о влиянии исходного соотношения компонентов на формирование морфологии продукта в гидротермальных условиях.

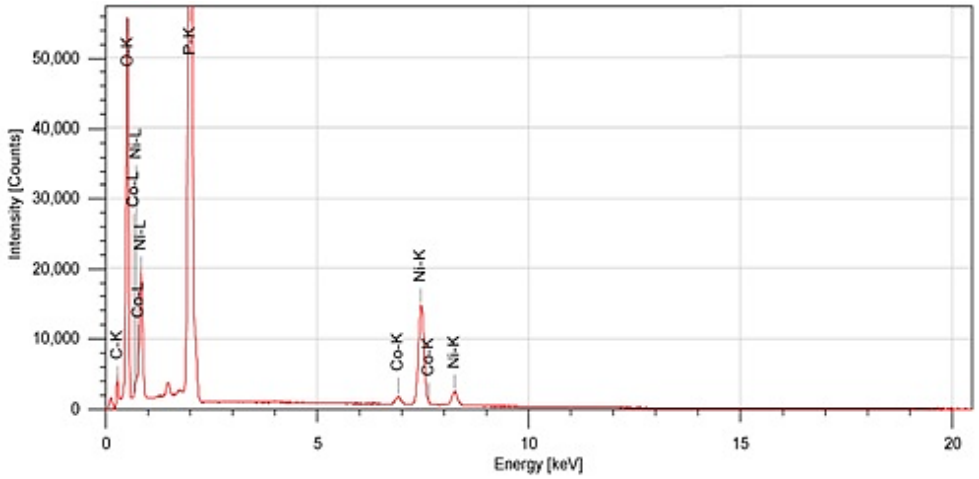


Рисунок 5. ЭДС-спектр элементного состава Ni–Co–P-содержащего образца, синтезированного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:5

В ЭДС-спектре исследуемого образца, представленном на рис. 5, показаны характеристические линии углерода, кислорода, фосфора, кобальта и никеля. Наиболее интенсивные пики соответствуют кислороду, фосфору и никелю, являющимся основными компонентами исследуемой Ni–Co–P-содержащей системы.

По данным локального ЭДС-анализа содержание никеля и кобальта составило 26,71 и 3,20 масс.% соответственно. Рассчитанное атомное отношение Ni:Co составило приблизительно 8,4:1, что существенно отличается от исходного мольного отношения Ni:Co = 1:1. Такое расхождение может быть связано с неоднородным распределением компонентов в локально анализируемой области, различиями в гидролизе и осаждении соединений Ni и Co, а также частичным вымыванием растворимых соединений кобальта на стадиях гидротермальной обработки и промывания. Кроме того, ЭДС является локальным полуколичественным методом, поэтому полученное соотношение не следует рассматривать как средний объёмный состав всего образца.

Высокое содержание кислорода, составляющее 36,85 масс.%, указывает на присутствие кислородсодержащих компонентов. Кислород может входить в состав фосфатных, гидроксидных и оксидных соединений, а также поверхностных гидроксильных групп и адсорбированной воды. Полученный результат согласуется с наличием полос P–O, P–O–P и O–H в ИК-спектре. Однако данные ЭДС не позволяют установить химическое состояние кислорода или однозначно идентифицировать соответствующие кристаллические фазы.

На экспериментально зарегистрированном ЭДС-спектре идентифицированы характеристические линии следующих элементов: C Kα – около 0,28 кэВ, O Kα – около 0,52 кэВ, Co Lα – около 0,78 кэВ, Ni Lα – около 0,85 кэВ, P Kα – около 2,01 кэВ, Co Kα – около 6,93 кэВ, Ni Kα – около 7,48 кэВ, Co Kβ – около 7,65 кэВ и Ni Kβ – около 8,27 кэВ. При количественной обработке спектра учитывали возможное перекрывание близко расположенных линий Co Kβ и Ni Kα.

По данным локального ЭДС-анализа, массовые доли кислорода и фосфора в исследованной области образца составили 36,85 и 32,18 % соответственно. В ИК-спектре зарегистрированы полосы, относимые к колебаниям связей P–O и P–O–P, что указывает на присутствие кислородсодержащих фосфорных компонентов. Вместе с тем результаты ЭДС и ИК-Фурье-спектроскопии не позволяют однозначно идентифицировать индивидуальные кристаллические фазы Ni_2P, Ni_5P_4, CoP, Co_2P или смешанные никель-кобальтовые фосфиды. В связи с отсутствием данных порошкового рентгенофазового анализа исследованный продукт в настоящей работе обозначен как Ni–Co–P-содержащий материал без отнесения к конкретной кристаллической фазе

Заключение

В работе гидротермальным методом при 200 °C в течение 24 ч получены Ni–Co–P-содержащие продукты при исходных мольных соотношениях Ni:Co:P = 1:1:5 и 1:1:3. По данным СЭМ, поверхности обоих образцов характеризуются неоднородным рельефом и состоят из агрегированных частиц неправильной формы с участками уплотнённой и рыхлой структуры. Сопоставление СЭМ-изображений выявило различия в характере агрегации, плотности упаковки частиц и рельефе поверхности, что указывает на влияние исходного содержания красного фосфора на формирование морфологии продуктов в гидротермальных условиях. Количественное определение размеров частиц не проводилось, поэтому морфологические результаты ограничены качественным описанием исследованных областей.

Для образца, полученного при исходном мольном соотношении Ni:Co:P = 1:1:5, по данным локального ЭДС-анализа содержание Ni, Co, P, O и C составило 26,71, 3,20, 32,18, 36,85 и 1,06 масс.% соответственно. Рассчитанное атомное отношение Ni:Co составило приблизительно 8,4:1 и существенно отличалось от исходного мольного отношения металлов 1:1. Это различие может указывать на неоднородное распределение металлов в локально исследованной области и различное поведение соединений никеля и кобальта в процессе синтеза. ЭДС-анализ образца с соотношением Ni:Co:P = 1:1:3 также подтвердил присутствие Ni, Co, P и O. Различия в локальном элементном составе двух образцов указывают на влияние исходного соотношения компонентов на состав получаемого продукта. Вместе с тем локальный характер ЭДС-анализа не позволяет распространить выявленные соотношения элементов на весь объём образцов.

Высокое содержание кислорода свидетельствует о присутствии кислородсодержащих компонентов. В ИК-спектрах обоих образцов зарегистрированы полосы, относимые к поверхностным O–H-группам, адсорбированной воде, а также колебаниям связей P–O и P–O–P. Различия в форме и относительной интенсивности полос в области 1200–600 $см^{-1}$ могут отражать изменение локального окружения атомов фосфора при изменении исходного мольного соотношения Ni:Co:P от 1:1:3 до 1:1:5. Полоса около 2325 $см^{-1}$ не использовалась для структурной идентификации из-за возможного вклада атмосферного CO_2.

Совокупность результатов ЭДС и ИК-Фурье-спектроскопии подтверждает присутствие в продуктах кислородсодержащих фосфорных компонентов. Однако использованные методы не позволяют однозначно установить кристаллический фазовый состав образцов. Его определение требует проведения рентгенофазового анализа с сопоставлением экспериментальных дифракционных данных с эталонными фазами.

Таким образом, в выбранных условиях синтеза получены морфологически и элементно неоднородные Ni–Co–P-содержащие продукты. Установленные различия в морфологии и локальном элементном составе образцов, отклонение отношения Ni:Co от исходного состава и высокое содержание кислорода необходимо учитывать при дальнейшем выборе и оптимизации условий синтеза. Использованные методы позволили охарактеризовать морфологию поверхности, локальный элементный состав и присутствующие типы химических связей, но не обеспечили идентификацию кристаллических фаз. Поэтому выводы работы ограничены морфологическими, элементными и спектроскопическими характеристиками исследованных образцов. Установление их фазового состава требует проведения порошкового рентгенофазового анализа.

Список литературы

1. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – T. 45, № 7. – P. 3847–3869. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
2. Man I.C., Su H.-Y., Calle-Vallejo F., Hansen H.A., Martínez J.I., Inoglu N.G., Kitchin J.R., Jaramillo T.F., Nørskov J.K., Rossmeisl J. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces // ChemCatChem. – 2011. – T. 3, № 7. – P. 1159–1165. – DOI: 10.1002/cctc.201000397.

3. Lee Y., Jeong W., Hwang Y.J., An B., Lee H., Jeong H., Kim G., Park Y., Kim M., Ha D.-H. Basics, developments, and strategies of transition metal phosphides toward electrocatalytic water splitting: Beyond noble metal catalysts // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – T. 12. – P. 28574–28594. – DOI: 10.1039/D4TA04455J.
4. Hu E., Feng Y., Nai J., Zhao D., Hu Y., Lou X.W. Construction of hierarchical Ni–Co–P hollow nanobricks with oriented nanosheets for efficient overall water splitting // Energy & Environmental Science. – 2018. – T. 11, № 4. – P. 872–880. – DOI: 10.1039/C8EE00076J.
5. Ma B., Yang Z., Chen Y., Yuan Z. Nickel cobalt phosphide with three-dimensional nanostructure as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline electrolytes // Nano Research. – 2019. – T. 12, № 2. – P. 375–380. – DOI: 10.1007/s12274-018-2226-2.
6. Wang B., Huang X., Zhu Z., Huang H., Dai J. Hydrothermal synthesis of cobalt–nickel bimetallic phosphides // Applied Nanoscience. – 2012. – T. 2. – P. 481–485. – DOI: 10.1007/s13204-012-0062-3.
7. Wang B., Huang X., Zhu Z., Huang H., Dai J. Hydrothermal synthesis method of nickel phosphide nanoparticles // Applied Nanoscience. – 2012. – T. 2. – P. 423–427. – DOI: 10.1007/s13204-012-0057-0.
8. Yu C., Xu F., Luo L., Abbo H.S., Titinchi S.J.J., Shen P.K., Tsiakaras P., Yin S. Bimetallic Ni–Co phosphide nanosheets self-supported on nickel foam as a high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction // Electrochimica Acta. – 2019. – T. 317. – P. 191–198. – DOI: 10.1016/j.electacta.2019.05.150.
9. Amorim I., Xu J., Zhang N., Xiong D., Thalluri S.M., Thomas R., Sousa J.P.S., Araújo A., Li H., Liu L. Bi-metallic cobalt–nickel phosphide nanowires for electrocatalysis of the oxygen and hydrogen evolution reactions // Catalysis Today. – 2020. – T. 358. – P. 196–202. – DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.037.
10. An W., Lu W., Ma L., Li W., Yan C., Prova U.H., Wang C., Huang G. Heterojunction regulates the function of coral-like NiCoP for efficient hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – T. 48, № 92. – P. 35953–35961. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.013.
11. Wang D., Umar A., Wu X. Enhanced water electrolysis performance of bifunctional NiCoP electrocatalyst in alkaline media // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2023. – T. 950. – Art. 117888. – DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117888.
12. Sun H., Jin B., Cao S., Zhang J., Li T., Liu X., Liu G., Li J. CeO_2-decorated bimetallic phosphide nanosheet as an efficient catalyst towards water-splitting reaction // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2023. – T. 943. – Art. 117591. – DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117591.
13. Wang X., Yu L., Lv C., Xie Y., Jiao Y., Xin W., Xu T., Su T., Yang L. Regulating catalytic kinetics in nanoclimbing-wall-like NiO/NiCoP hybrids for enhanced overall water splitting // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – T. 12. – P. 18313–18323. – DOI: 10.1039/D4TA02232G.

14. Zhang Z., Han L., Tao K. MnO_x-decorated MOF-derived nickel–cobalt bimetallic phosphide nanosheet arrays for overall water splitting // Dalton Transactions. – 2024. – T. 53. – P. 1757–1765. – DOI: 10.1039/D3DT03631F.
15. Xing Z., Cai W., Wang Y., Chen Q.-Y. Efficient bifunctional V-doped NiCoP/Ni_2P electrocatalysts for overall water splitting via a simple heterointerface construction strategy // ChemCatChem. – 2025. – T. 17, № 6. – DOI: 10.1002/cctc.202402006.
16. Liu Z.-Z., Yu N., Fan R.-Y., Dong B., Yan Z.-F. Design and multilevel regulation of transition metal phosphides for efficient and industrial water electrolysis // Nanoscale. – 2024. – T. 16, № 3. – P. 1080–1101. – DOI: 10.1039/D3NR04822E.
17. Chu Y., Wang D., Shan X., Liu C., Wang W., Mitsuzaki N., Chen Z. Activity engineering to transition metal phosphides as bifunctional electrocatalysts for efficient water-splitting // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – T. 47, № 92. – P. 38983–39000. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.070.
18. Su J., Zhou J., Wang L., Liu C., Chen Y. Synthesis and application of transition metal phosphides as electrocatalyst for water splitting // Science Bulletin. – 2017. – T. 62, № 9. – P. 633–644. – DOI: 10.1016/j.scib.2016.12.011.

Статья поступила в редакцию: 06.10.2026
Статья принята к публикации: 14.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 544.77+678.7

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23549

Текстурные характеристики углеродных материалов, полученных из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиэтилена (ПЭ), при модификации окисленным графитом и порофором

Холиков Камолиддин Абдуганиевич
ст. преп
д-р философии (PhD) в области техн. наук, Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммада аль-Хорезми
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xoliqov260887@gmail.com

Асфандияров Маруфжон Мансур угли
ст. преп
д-р философии (PhD) в области техн. наук, Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммада аль-Хорезми
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: m.asfandiyorov@tuit.uz

Аманов Баходир Шарифович
ст. преп
Термезский государственный университет инженерии и агротехнологий
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: bakhodiramanov02@gmail.com

Textural characteristics of carbon materials derived from polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene (PE) waste modified with oxidized graphite and a pore-forming agent

Kholikov Kamoliddin Abduganievich
senior Lecturer
doctor of Philosophy (PhD) in Technical Sciences, Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad al-Khwarizmi
Uzbekistan, Tashkent

Asfandiyarov Marufjon Mansur ugli
senior Lecturer
doctor of Philosophy (PhD) in Technical Sciences, Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad al-Khwarizmi
Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Холиков К.А., Асфандияров М.М.У., Аманов Б.Ш. Текстурные характеристики углеродных материалов, полученных из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиэтилена (ПЭ), при модификации окисленным графитом и порофором // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23549

Amanov Baxodir Sharifovich
senior Lecturer
Termez State University of Engineering and Agrotechnologies
Republic of Uzbekistan, Termez

Аннотация

Исследованы текстурные характеристики углеродных материалов, полученных из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полиэтилена (ПЭ) и модифицированных окисленным графитом (ОГ) и порофором (ПФ). Методом адсорбции–десорбции азота проанализированы изотермы, петли гистерезиса, удельная поверхность (S) и объёмы пор. Изотермы всех образцов отнесены к типу IV с гистерезисом, что указывает на мезопористую структуру. Базовые образцы ПЭТ-700 и ПЭ-700, полученные при 700 °C, имеют S = 50,04 и 85,59 м²/г. Введение 10 % ОГ повышает значения до 318,76 и 420,47 м²/г, а совместная модификация ОГ и ПФ до 825,99 и 1011,78 м²/г, то есть в 16,5 и 11,8 раза относительно базовых образцов. Объём пор Va достигает 1,006 см³/г, Vb — 0,774 см³/г для образца ПЭ-ОГ10+ПФ. Рост поверхности сопровождается развитием как микро-, так и мезопор, что свидетельствует о формировании иерархической пористой структуры. Полученные результаты сопоставлены с современными данными по активированным углям из пластиковых отходов, применяемым для очистки воды, улавливания CO_2 и в электрохимических системах. Показано, что материал ПЭ-ОГ10+ПФ является перспективным объектом для дальнейших сорбционных испытаний, регенерации и технико-экономической оценки. Совокупность данных подтверждает, что сочетание структурообразующего наполнителя и порообразователя позволяет целенаправленно регулировать текстуру углеродного материала из полимерных отходов.

Abstract

The textural characteristics of carbon materials derived from polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene (PE) wastes and modified with oxidized graphite (OG) and a pore-forming agent (PF) were studied. Nitrogen adsorption–desorption isotherms, hysteresis loops, specific surface area (S) and pore volumes were analyzed. The isotherms of all samples were classified as type IV with hysteresis, indicating a mesoporous structure. The base PET-700 and PE-700 samples, prepared at 700 °C, have S values of 50.04 and 85.59 m²/g. The addition of 10 % OG increases these values to 318.76 and 420.47 m²/g, while the combined OG and PF modification raises them to 825.99 and 1011.78 m²/g, i.e. 16.5 and 11.8 times higher than the base samples. The pore volumes Va and Vb reach 1.006 and 0.774 cm³/g for the PE-OG10+PF sample. The growth of the surface area is accompanied by the development of both micropores and mesopores, which indicates the formation of a hierarchical porous structure. The results are compared with current data on plastic-waste-derived activated carbons used for water treatment, CO_2 capture and electrochemical systems. The PE-OG10+PF material is a promising object for further sorption tests, regeneration studies and techno-economic assessment. Taken together, the data confirm that combining a structure-forming filler with a pore-forming agent makes it possible to tune the texture of carbon materials obtained from polymer waste.

Ключевые слова: полимерные отходы, ПЭТ и полиэтилен, пористый углерод, удельная поверхность, адсорбция азота, окисленный графит, порофор.

Keywords: plastic waste, PET and polyethylene, porous carbon, specific surface area, nitrogen adsorption, oxidized graphite, pore-forming agent.

Введение

Рост объёмов полимерных отходов формирует необходимость перехода от простого удаления пластика к технологиям его ресурсной переработки. Особый интерес представляют процессы, при которых отходы превращаются в функциональные материалы с более высокой добавленной стоимостью. Пористые углероды являются одним из наиболее перспективных продуктов такой переработки благодаря развитой поверхности, возможности регулирования поровой структуры и широкому спектру применения в адсорбции, катализе и электрохимии.

ПЭТ и ПЭ различаются химическим строением и механизмами термодеструкции. ПЭТ содержит ароматические и сложноэфирные фрагменты, тогда как ПЭ имеет преимущественно алифатическую углеродную цепь. Эти особенности влияют на выход углеродного остатка, образование летучих продуктов и формирование пор. В ранее выполненной работе по термической обработке ПЭТ и ПЭ установлено, что диапазон 600-700 °C является рабочей областью формирования существенного углеродного остатка в инертной атмосфере [1, с. 74-77].

Современный обзор 2024 года показывает, что удельная поверхность углеродных материалов из пластиковых отходов может изменяться в широком диапазоне от 0,1 до 2152 м²/г, причём KOH является одним из наиболее распространённых активирующих агентов [2, с. 105386]. Это подтверждает, что конечная текстура определяется не только природой полимера, но и режимом карбонизации, активации и составом модифицирующих компонентов.

В 2025 году для активированного углерода из ПЭТ-отходов сообщалась удельная поверхность до 1313 м²/г; материал исследовался в системе получения пресной воды из атмосферной влаги с солнечной регенерацией [3, С. 107524]. В 2024 году активированный углерод из ПЭТ-отходов (использованных защитных щитков) был применён в качестве электродного материала гибких суперконденсаторов; удельная поверхность составила 1571 м²/г, объём пор 1,64 см³/г [4, С. 12781-12795]. Эти результаты показывают, что переработка пластика в пористые углероды развивается от лабораторной характеристики к прикладным системам.

Цель работы систематизировать и научно интерпретировать текстурные характеристики углеродных материалов из ПЭТ и ПЭ при последовательном введении ОГ и ПФ, а также сопоставить полученные результаты с современным уровнем исследований.

Задачи: анализ изотерм; оценка влияния ОГ; определение вклада ПФ; сравнение ПЭТ и ПЭ; анализ микропористости и мезопористости; обсуждение перспектив применения и направлений дальнейшей оптимизации.

Материалы и методы

Исследовались восемь составов: ПЭТ-700, ПЭ-700, ПЭТ-ОГ10, ПЭ-ОГ10, ПЭТ-700+ПФ, ПЭ-700+ПФ, ПЭТ-ОГ10+ПФ и ПЭ-ОГ10+ПФ. Обозначение «700» соответствует температуре термообработки 700 °C. ОГ10 обозначает введение 10 % окисленного графита. ПФ обозначает порофор, использованный для дополнительного развития поровой структуры.

Термообработку проводили в инертной атмосфере с контролем температуры термопарой; реактор включал подачу аргона, электронагреватель, реакционную сетку и отвод летучих продуктов [1, С. 74-77]. Такой режим уменьшает вероятность окисления углеродного остатка и позволяет управлять процессом карбонизации.

Текстурные характеристики определяли по данным адсорбции–десорбции азота. Использованы удельная поверхность S, объём микропор по t-Plot, а также показатели объёма пор Va и Vb. Форму изотерм и петли гистерезиса использовали для качественной оценки пористой структуры. IUPAC рассматривает газовую адсорбцию как базовый метод характеристики пористых твёрдых материалов, однако подчёркивает необходимость осторожной интерпретации BET-площади для микропористых систем [6, С. 1051-1069].

Графики Темкина применяли для дополнительной оценки энергетической неоднородности поверхности. Линейный участок рассматривается как область соответствия экспериментальных данных модели. При этом модель Темкина является дополнительным инструментом и не должна использоваться как единственное доказательство механизма физической или химической адсорбции.

Подробные условия дегазации образцов, диапазон линейности BET, точный состав порофора и параметры прибора в настоящей статье не приводятся и не реконструируются. Численные значения, представленные в таблице 1 и далее по тексту, соответствуют ранее полученным экспериментальным данным [5, С. e2438].

Результаты и обсуждение

Изотермы адсорбции–десорбции азота всех исследованных образцов относятся к типу IV с гистерезисом. IUPAC связывает изотермы типа IV с мезопористыми адсорбентами и капиллярной конденсацией; петля H3 характерна для агрегатов пластинчатых частиц и щелевидных пор [6, С. 1051-1069].

Изотермы исходных образцов ПЭТ-700 и ПЭ-700 характеризуются сравнительно небольшим количеством адсорбированного азота, что соответствует менее развитой поровой структуре. После введения ОГ10 адсорбционная ёмкость возрастает. Наиболее выраженное изменение наблюдается у ПЭТ-ОГ10 и ПЭ-ОГ10, где гистерезис становится более заметным.

Введение ПФ дополнительно увеличивает количество адсорбированного газа. Наиболее интенсивная адсорбция в области относительных давлений 0,4–0,8 связывается с развитием мезопор. Комбинация ОГ и ПФ даёт максимальный структурный эффект.

С точки зрения механизма ОГ может выполнять роль структурообразующего наполнителя, изменяющего пространственное распределение углеродных доменов, тогда как ПФ способствует созданию дополнительных каналов удаления летучих продуктов и предотвращает чрезмерное уплотнение углеродного остатка. Однако для подтверждения механизма необходимы SEM/TEM, Raman, XPS и DFT/NLDFT.

Современные исследования подтверждают сильную зависимость пористости пластиковых углеродов от температуры и способа активации. Для PET-derived carbons описаны как микропористые, так и иерархические микро-мезопористые структуры [2, С. 105386; 8, С. 68-80]. ПЭТ-700 имеет S = 50,04 м²/г, а ПЭ-700 85,59 м²/г (табл. 1, рис. 1). Следовательно, в базовом состоянии ПЭ-700 характеризуется большей удельной поверхностью. Это может быть связано с различиями в термодеструкции, но для установления причинно-следственной связи необходимы дополнительные структурно-химические исследования.



Рисунок 1. Удельная поверхность исследованных углеродных материалов

После введения ОГ10 S ПЭТ-ОГ10 возрастает до 318,76 м²/г, что примерно в 6,37 раза выше, чем у ПЭТ-700. Для ПЭ-ОГ10 значение составляет 420,47 м²/г, то есть примерно в 4,91 раза выше, чем у ПЭ-700. Таким образом, ОГ существенно развивает поверхность обоих типов углеродного материала.

ПФ без ОГ увеличивает S ПЭТ-700+ПФ до 469,92 м²/г и ПЭ-700+ПФ до 420,47 м²/г. Значение для ПЭ-700+ПФ совпадает со значением для ПЭ-ОГ10; без первичного протокола измерения это значение не корректируется.

Наиболее высокий результат получен для совместной модификации. ПЭТ-ОГ10+ПФ имеет S-825,99 м²/г, а ПЭ-ОГ10+ПФ -1011,78 м²/г. Относительно исходных образцов это соответствует примерно 16,51- и 11,82-кратному росту соответственно.

Сравнение с современной литературой показывает, что 1011,78 м²/г является высоким, но не предельным значением. В обзоре 2024 года для пластиковых углеродов приводится диапазон до 2152 м²/г [2, С. 105386]; в 2025 году для PET-derived carbon сообщалось до 1313 м²/г [3, С. 107524], а в 2024 году 1571 м²/г для материала, ориентированного на суперконденсаторы [4, С. 12781-12795].

Таблица 1. Удельная поверхность и относительный рост

Образец	S, м²/г	Относительно базы	Рост, %
ПЭТ-700	50,04	1.00 раза	0.0 %
ПЭ-700	85,59	1.00 раза	0.0 %
ПЭТ-ОГ10	318,76	6.37 раза	537.0 %
ПЭ-ОГ10	420,47	4.91 раза	391.3 %
ПЭТ-700+ПФ	469,92	9.39 раза	839.1 %
ПЭ-700+ПФ	420,47	4.91 раза	391.3 %
ПЭТ-ОГ10+ПФ	825,99	16.51 раза	1550.7 %
ПЭ-ОГ10+ПФ	1011,78	11.82 раза	1082.1 %

Объём микропор по t-Plot возрастает от 0,050 см³/г для ПЭТ-700 и 0,085 см³/г для ПЭ-700 до 0,317 и 0,418 см³/г после введения ОГ10. Это показывает, что рост площади поверхности сопровождается развитием доступного микропорового пространства.

После введения ПФ значения возрастают ещё сильнее. Для ПЭТ-700+ПФ и ПЭ-700+ПФ получены 0,466 и 0,418 см³/г. При совместном использовании ОГ и ПФ достигаются 0,820 см³/г для ПЭТ-ОГ10+ПФ и 1,006 см³/г для ПЭ-ОГ10+ПФ.

Показатель Vb также возрастает: от 0,038 и 0,065 см³/г в базовых образцах до 0,631 и 0,774 см³/г для образцов с ОГ+ПФ. В рамках принятой терминологии эти данные отражают существенное развитие мезопоровой составляющей.

Иерархическая микро-мезопористость имеет практическое значение: микропоры обеспечивают большую поверхность и высокую потенциальную равновесную ёмкость, а мезопоры создают транспортные пути к внутренним участкам. Поэтому для очистки воды и газовой сорбции полезно не только максимизировать S, но и обеспечить оптимальный баланс размеров пор.

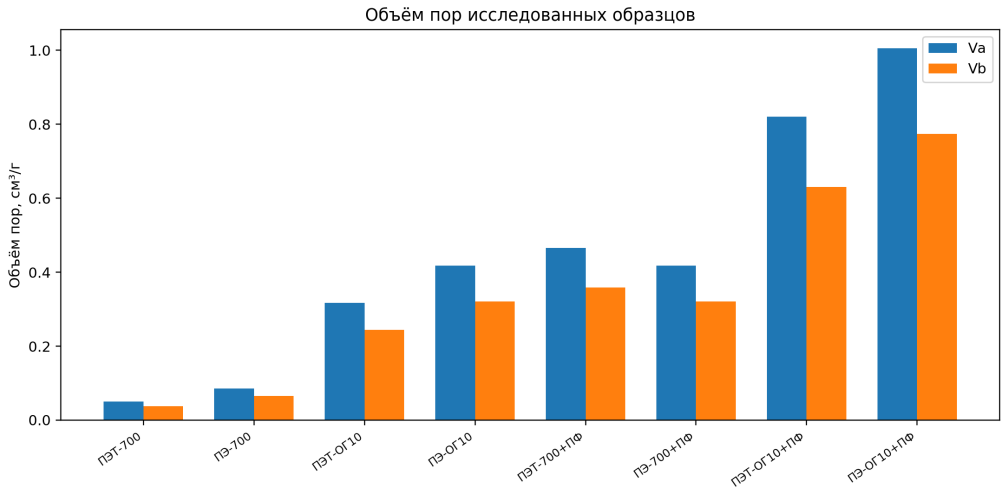


Рисунок 2. Объёмы пор Va и Vb в исследованных образцах

IUPAC подчёркивает, что BET-площадь в микропористых материалах является эффективным структурным показателем и требует осторожной интерпретации; для более детального анализа рекомендуется применять современные модели распределения пор, включая DFT-подходы [6, С. 1051-1069].

Графики Темкина показывают различия между базовыми и модифицированными образцами. Для ПЭТ-700 и ПЭ-700 наблюдается участок, близкий к линейному, что указывает на частичное соответствие модели. Умеренный наклон интерпретируется как относительно слабое взаимодействие азота с углеродной поверхностью, характерное для физической адсорбции.

Для ПЭТ-ОГ10 количество адсорбированного азота существенно выше. Это связывается с увеличением числа и размеров пор и изменением энергетической неоднородности поверхности. Для ПЭ-ОГ10 отмечается аналогичный тренд, хотя уровень адсорбции несколько ниже, чем для ПЭТ-ОГ10.

Для образцов с ПФ наблюдается увеличение адсорбционной ёмкости, особенно в области высоких относительных давлений. Это согласуется с ростом объёма мезопор. Для строгой оценки энергетики поверхности целесообразно дополнить Темкин-анализ моделями Langmuir/Freundlich для жидкофазной адсорбции и DFT для газовой адсорбции.

Базовый ПЭ-700 имеет более высокую S и объём микропор, чем ПЭТ-700. После введения ОГ и ПФ оба полимера демонстрируют выраженное развитие пористости. Максимальный показатель S получен для ПЭ-ОГ10+ПФ — 1011,78 м²/г.

Различия могут быть связаны с механизмами термодеструкции. В ранее выполненной работе показано, что при 1000 °C остаточная масса составляла около 45,3 % для ПЭ и 29,8 % для ПЭТ, что отражает различия в образовании и удалении летучих продуктов [1, с. 74-77].

Следовательно, выбор полимера является одним из факторов управления текстурой. Одновременно необходимо учитывать состав реальных отходов, наличие красителей, наполнителей, влаги и смешанных полимеров, поскольку эти примеси могут изменять выход и химическую природу углеродного продукта.

Обзор 2024 года показывает, что активированные угли из пластиковых отходов активно рассматриваются для очистки воды; наиболее изученными прекурсорами являются ПЭТ, отходы шин и смешанные пластики. Авторы также отмечают нерешённые вопросы гранулометрии, возможного вымывания компонентов, регенерации и стоимости [2, с. 105386]. Активированные угли из отходов ПЭТ-бутылок с развитой поверхностью применялись и для удаления загрязнителей из водных растворов [10, с. 522-535].

Работа 2025 года продемонстрировала PET-derived carbon с площадью поверхности до 1313 м²/г и применение материала в системе атмосферной водосборки с солнечной регенерацией [3, с. 107524]. Это показывает важность перехода от характеристики материала к испытанию в реальном устройстве.

В 2024 году активированный углерод из использованных ПЭТ-щитков исследовался как электродный материал гибких суперконденсаторов; сообщалась площадь поверхности 1571 м²/г и объём пор 1,64 см³/г [4, с. 12781-12795]. Тем самым один и тот же класс сырья может быть адаптирован к разным задачам за счёт изменения поровой структуры и химии поверхности.

В 2024 году также были получены магнитные мезопористые углеродные композиты на основе ПЭТ-отходов и кислых шахтных вод; для разных составов сообщались площади поверхности 404–936 м²/г. Материалы испытывались для удаления фармацевтических и других органических загрязнителей из воды [7, с. 34700-34718].

Полученное в настоящей работе значение 1011,78 м²/г находится в том же технологически значимом диапазоне. Однако сравнение только по S недостаточно. Практический сорбент должен обладать подходящим распределением пор, устойчивостью в рабочей среде, достаточной механической прочностью и возможностью многократной регенерации.

Современный контекст применения полученных результатов представлен в таблице 2.

Таблица 2. Современный контекст применения

Направление	Современные результаты	Связь с данной работой
Очистка воды	Пластиковые активированные угли активно изучаются для тяжёлых металлов и органических загрязнителей	Высокая S и развитая пористость создают основу для сорбции
Атмосферная вода	PET-carbon до 1313 м²/г; солнечная регенерация	Подтверждает прикладной потенциал PET-derived carbons
CO_2 capture	PET-based porous carbons применяются в газовой адсорбции	Микропористость важна для селективного поглощения
Суперконденсаторы	PET-derived carbon до 2150 м²/г	Показывает возможность энергетических применений

Наиболее перспективным по совокупности представленных текстурных параметров является ПЭ-ОГ10+ПФ: S = 1011,78 м²/г, Va = 1,006 см³/г и Vb = 0,774 см³/г. ПЭТ-ОГ10+ПФ также характеризуется высокой развитостью поверхности: S = 825,99 м²/г. Эти материалы целесообразно использовать как объекты для дальнейшего функционального тестирования.

Для очистки воды следует исследовать адсорбцию органических красителей, фенольных соединений, фармацевтических загрязнителей и ионов металлов при разных pH и концентрациях. Современный обзор показывает широкий диапазон применений пластиковых активированных углей и одновременно подчёркивает необходимость проверки регенерации и стабильности [2, с. 105386].

Для газовой адсорбции перспективны CO_2 и летучие органические соединения. Исследования PET-derived porous carbons демонстрируют возможность CO_2 capture [8, с. 68-80], а современные работы переходят к моделированию циклов адсорбции и регенерации [9, с. 125599].

Для повышения научной доказательности рекомендуется дополнить комплекс характеристик SEM/TEM, Raman, XRD, FTIR, XPS, элементным анализом и DFT/NLDFT. Особенно важны повторные измерения адсорбции–десорбции азота для оценки воспроизводимости.

Необходимо определить выход углерода, расход ОГ и ПФ, энергозатраты, механическую прочность, устойчивость к вымыванию и возможность многократной регенерации. Современные обзоры показывают, что именно стоимость и технологическая масштабируемость остаются важными барьерами промышленного внедрения [2, с. 105386].

Предлагаемая схема дальнейшего исследования: ПЭТ/ПЭ отходы → подготовка → карбонизация 700 °C → ОГ10 → ПФ → активация → N_2-адсорбция → BET/t-Plot/DFT → SEM/Raman/XPS → сорбционные испытания → регенерация → технико-экономическая оценка.

Заключение

Проведённый анализ показал, что модификация углеродных материалов из ПЭТ и ПЭ окисленным графитом и порофором является эффективным способом развития пористой структуры. Базовые образцы ПЭТ-700 и ПЭ-700 имеют S = 50,04 и 85,59 м²/г, тогда как совместная модификация ОГ+ПФ повышает этот показатель до 825,99 и 1011,78 м²/г.

Рост удельной поверхности сопровождается увеличением объёмов микро- и мезопор. Максимальные значения Va = 1,006 см³/г и Vb = 0,774 см³/г получены для ПЭ-ОГ10+ПФ. Это свидетельствует о формировании развитой иерархической пористой структуры.

Изотермы адсорбции–десорбции азота соответствуют типу IV с гистерезисом. Анализ Темкина показывает изменение адсорбционного поведения после модификации. Для окончательной оценки геометрии и энергетики пор рекомендуется использовать DFT/NLDFT и дополнительные спектроскопические методы.

Современные исследования подтверждают актуальность направления: PET-derived carbons с площадью поверхности от сотен до более 2000 м²/г рассматриваются для очистки воды, CO_2 capture, получения воды из воздуха и суперконденсаторов [2, С. 105386; 3, С. 107524; 4, С. 12781-12795; 8, С. 68-80]. Следовательно, полученный материал с S около 1000 м²/г обладает существенным потенциалом, однако его прикладная ценность должна быть подтверждена функциональными сорбционными испытаниями, регенерацией и технико-экономическим анализом.

Список литературы

1. Холиков К.А. и др. Исследование термической обработки ПЭТ и полиэтилена для получения углеродных материалов // Universum: технические науки. – 2025. – № 1 (130). – С. 74–77.
2. Pereira L., Castillo V., Calero M., Blázquez G., Solís R.R., Martín-Lara M.A. Insights into using plastic waste to produce activated carbons for wastewater treatment applications: A review // Journal of Water Process Engineering. – 2024. – Т. 62. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105386.
3. Galeano-Caro D., Medina O.E., Ríos A.A., Chejne F., Acelas N., Franco C.A., Cortés F.B. Novel activated carbon from polyethylene terephthalate (PET) waste for sustainable freshwater production // Journal of Water Process Engineering. – 2025. – Т. 72. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2025.107524.
4. Reddygunta K.K.R., Callander A. Šiller L., Faulds K., Berlouis L., Ivaturi A. Scalable slot-die coated flexible supercapacitors from upcycled PET face shields // RSC Advances. – 2024. – Т. 14, № 18. – P. 12781–12795. – DOI: 10.1039/D2RA06809E.
5. Kalbaev A., Abdikamalova A., Asqarova D., Khoshimov S., Paygamov R., Bakhronov K., Kholikov K., Salikhanova D., Jumaeva D., Eshmetov I., Maratov N., Mamataliev N. A Study of the Structural Features and Textural Properties of Carbon Sorbents Derived from Recycled Polyethylene Terephthalate and Polyethylene Waste // Journal of the Mexican Chemical Society. – 2026. – Т. 70, № 1. – DOI: 10.29356/jmcs.v70i1.2438.

6. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – T. 87, № 9–10. – P. 1051–1069. – DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
7. Mvala B.A., Munonde T.S., Mpupa A., Bambo M.F., Matabola K.P., Nomngongo P.N. Valorization and Upcycling of Acid Mine Drainage and Plastic Waste via the Preparation of Magnetic Sorbents for Adsorption of Emerging Contaminants // ACS Omega. – 2024. – T. 9. – P. 34700–34718. – DOI: 10.1021/acsomega.4c03426.
8. Kaur B., Singh J., Gupta R.K., Bhunia H. Porous carbons derived from polyethylene terephthalate (PET) waste for CO_2 capture studies // Journal of Environmental Management. – 2019. – T. 242. – P. 68–80.
9. Li S., Cho M.-K., Yuan X., Deng S., Li H., Zhao L., Zhao R., Wang Y., Wang J., Lee K.B. Cyclic performance evaluation of CO_2 adsorption using polyethylene terephthalate plastic-waste-derived activated carbon // Fuel. – 2023. – T. 331. – DOI: 10.1016/j.fuel. 2022.125599.
10. Mendoza-Carrasco R., Cuerda-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernández-González C., Gómez-Serrano V. Preparation of high-quality activated carbon from polyethylene terephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution // Journal of Environmental Management. – 2016. – T. 181. – P. 522–535. – DOI: 10.1016/j.jenvman. 2016.06.070.

References

1. Kholikov K.A. i dr. [Study of Thermal Treatment of PET and Polyethylene for the Production of Carbon Materials] // Universum: tekhnicheskie nauki. – 2025. – No. 1 (130). – P. 74–77. (In Russ.).
2. Pereira L., Castillo V., Calero M., Blázquez G., Solís R.R., Martín-Lara M.A. Insights into using plastic waste to produce activated carbons for wastewater treatment applications: A review // Journal of Water Process Engineering. – 2024. – Vol. 62. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105386.
3. Galeano-Caro D., Medina O.E., Ríos A.A., Chejne F., Acelas N., Franco C.A., Cortés F.B. Novel activated carbon from polyethylene terephthalate (PET) waste for sustainable freshwater production // Journal of Water Process Engineering. – 2025. – Vol. 72. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2025.107524.
4. Reddygunta K.K.R., Callander A. Šiller L., Faulds K., Berlouis L., Ivaturi A. Scalable slot-die coated flexible supercapacitors from upcycled PET face shields // RSC Advances. – 2024. – Vol. 14, No. 18. – P. 12781–12795. – DOI: 10.1039/D2RA06809E.
5. Kalbaev A., Abdikamalova A., Asqarova D., Khoshimov S., Paygamov R., Bakhronov K., Kholikov K., Salikhanova D., Jumaeva D., Eshmetov I., Maratov N., Mamataliev N. A Study of the Structural Features and Textural Properties of Carbon Sorbents Derived from Recycled Polyethylene Terephthalate and Polyethylene Waste // Journal of the Mexican Chemical Society. – 2026. – Vol. 70, No. 1. – DOI: 10.29356/jmcs.v70i1.2438 [Электронный ресурс]. – URL: https://doi.org/10.29356/jmcs.v70i1.2438 (accessed: 07.10.2026).

6. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87, No. 9–10. – P. 1051–1069. – DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
7. Mvala B.A., Munonde T.S., Mpupa A., Bambo M.F., Matabola K.P., Nomngongo P.N. Valorization and Upcycling of Acid Mine Drainage and Plastic Waste via the Preparation of Magnetic Sorbents for Adsorption of Emerging Contaminants // ACS Omega. – 2024. – Vol. 9. – P. 34700–34718. – DOI: 10.1021/acsomega.4c03426.
8. Kaur B., Singh J., Gupta R.K., Bhunia H. Porous carbons derived from polyethylene terephthalate (PET) waste for CO_2 capture studies // Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 242. – P. 68–80.
9. Li S., Cho M.-K., Yuan X., Deng S., Li H., Zhao L., Zhao R., Wang Y., Wang J., Lee K.B. Cyclic performance evaluation of CO_2 adsorption using polyethylene terephthalate plastic-waste-derived activated carbon // Fuel. – 2023. – Vol. 331. – DOI: 10.1016/j.fuel. 2022.125599.
10. Mendoza-Carrasco R., Cuerda-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernández-González C., Gómez-Serrano V. Preparation of high-quality activated carbon from polyethylene terephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution // Journal of Environmental Management. – 2016. – Vol. 181. – P. 522–535. – DOI: 10.1016/j.jenvman. 2016.06.070.

Статья поступила в редакцию: 20.10.2026
Статья принята к публикации: 27.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 544.18

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23615

Сольвотермальный синтез металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 и рентгенофазовый анализ его кристаллической структуры

Эргашев Ойбек Каримович
д-р хим. наук, проф., ректор
Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: okergashev711@gmail.com
Уракбоев Бекзод Тоштемирович
начальник отдела учебно-методического обеспечения Национальный институт художеств и дизайна имени Камолиддина Бехзода
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: urakboyevbekzod@gmail.com
Абдулхаев Толибжон Долимжонович
д-р хим. наук, доц.
Институт гражданской защиты при Академии Министерства по чрезвычайным ситуациям
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Ганиев Аброр Саттарович
канд. физ.-мат. наук, доц.
Ташкентский университет информационных технологий имени Мухаммада аль-Хорезмий
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ganiyev58@mail.ru

Solvothermal synthesis of the Mg-MOF-74 metal-organic framework and X-ray diffraction analysis of its crystal structure

Ergashev Oybek
doctor of Chemical Sciences, Professor, Rector
Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan
Urakboev Bekzod
Head of the Department of Academic and Methodological Support, National Institute of Fine Arts and Design named after Kamoliddin Behzod
Uzbekistan, Tashkent
Abdulkhaev Tolibjon
doctor of Chemical Sciences, Associate Professor
Institute of Civil Protection under the Academy of the Ministry of Emergency Situations
Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Сольвотермальный синтез металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 и рентгенофазовый анализ его кристаллической структуры // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Эргашев О.К. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23615

Ganiev Abror
candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor
Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad al-Khwarizmi
Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

Представлены результаты сольвотермального синтеза металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 и исследования его кристаллической структуры методом рентгенофазового анализа. Цель работы заключалась в получении материала на основе соли магния и органического лиганда, а также в выявлении дифракционных признаков формирования целевой кристаллической фазы. Исходными реагентами служили 2,5-дигидрокситерефталевая кислота и гексагидрат нитрата магния при молярном соотношении Mg:лиганд 3,3:1. В качестве реакционной среды использовали смесь N,N-диметилформамида, этанола и дистиллированной воды в объёмном соотношении 15:1:1. Кристаллизацию проводили в герметичном автоклаве с тефлоновым вкладышем при температуре 125 °C в течение 20 часов. Полученный продукт промывали диметилформамидом, подвергали обмену растворителя в метаноле, сушили при 80 °C и активировали под вакуумом при 220 °C в течение 12 часов. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре SHIMADZU XRD-6100. На экспериментальной дифрактограмме выявлены характерные максимумы при 2θ около 6,8° и в диапазоне 11,8-12,3°, согласующиеся с формированием фазы Mg-MOF-74. Дополнительно рассмотрены рефлексы в области 2θ=20-45°. Отсутствие выраженных дополнительных пиков в указанном диапазоне позволяет предварительно оценить фазовый состав продукта, однако не исключает присутствия аморфных примесей. Полученные результаты создают основу для дальнейшей структурной характеристики и исследования физико-химических и адсорбционных свойств материала. Окончательная идентификация фазы и оценка её чистоты требуют сопоставления полного экспериментального профиля с эталонными данными.

Abstract

This study reports the solvothermal synthesis of the Mg-MOF-74 metal–organic framework and its structural characterization by powder X-ray diffraction. The objective was to prepare the material from a magnesium salt and an organic ligand and identify diffraction features associated with the target crystalline phase. The starting reagents were 2,5-dihydroxyterephthalic acid and magnesium nitrate hexahydrate, with a magnesium-to-ligand molar ratio of 3.3:1. The reaction medium comprised N,N-dimethylformamide, ethanol, and distilled water at a volume ratio of 15:1:1. Crystallization proceeded in a sealed autoclave with a polytetrafluoroethylene liner at 125 °C for 20 hours. The product was washed with dimethylformamide, subjected to solvent exchange in methanol, dried at 80 °C, and activated under vacuum at 220 °C for 12 hours. Diffraction measurements were performed using a SHIMADZU XRD-6100 diffractometer. Characteristic reflections at approximately 2θ=6.8° and within 11.8-12.3° were consistent with the formation of Mg-MOF-74. Reflections within 2θ=20-45° were also examined. The absence of pronounced additional peaks in this region supports a preliminary assessment of the phase composition,

although amorphous impurities cannot be excluded. The findings provide a basis for subsequent structural, physicochemical, and adsorption studies. Definitive phase identification and purity assessment require comparison of the complete experimental pattern with reference diffraction data.

Ключевые слова: Mg-MOF-74, металлоорганический каркас, сольвотермальный синтез, рентгенофазовый анализ, кристаллическая структура, фазовый состав, пористые материалы.

Keywords: Mg-MOF-74, metal–organic framework, solvothermal synthesis, X-ray diffraction, crystal structure, phase composition, porous materials.

Введение

Металлоорганические каркасы (metal-organic frameworks, MOF) представляют собой гибридные материалы, образующиеся в результате координационного взаимодействия ионов металлов или металлических кластеров с органическими лигандами и характеризующиеся упорядоченной кристаллической структурой и развитой пористой системой. Структурные и функциональные свойства этих материалов зависят от природы металлического центра, состава органического лиганда и условий синтеза. MOF-материалы считаются перспективными для применения в разделении и хранении газов, улавливании диоксида углерода, катализе и других современных технологических процессах [2, с. 121853; 14, с. 383].

Семейство MOF-74 представляет особый интерес благодаря наличию открытых координационных центров металлов и пористой структуры с одномерными каналами. Mg-MOF-74 формируется на основе ионов магния и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (H_4DOBDC). В его кристаллическом каркасе органические лиганды связывают центры магния, образуя каналы приблизительно шестиугольного сечения. После удаления координированных молекул растворителя в процессе активации образуются открытые центры магния, способные взаимодействовать с молекулами газов. Благодаря этим особенностям Mg-MOF-74 относится к перспективным материалам для адсорбционных процессов [4, с. 35223-35231; 12, с. 17873-17880].

Свойства Mg-MOF-74 определяются не только его химическим составом, но и размером кристаллов, морфологией и количеством структурных дефектов. Исследования показывают, что состав реакционной смеси, молярное соотношение соли металла и лиганда, кислотность среды, а также использование модификаторов влияют на рост кристаллов. В частности, изменение содержания воды и состава реакционной смеси позволяет регулировать размер и форму кристаллов Mg-MOF-74 [13, с. 20604-20608; 15, с. 1541].

Для получения Mg-MOF-74 широко применяется сольвотермальный синтез. При данном подходе соль магния и органический лиганд H_4DOBDC смешивают в соответствующей растворительной системе, после чего кристаллизацию проводят в герметичном реакторе при заданных температуре и продолжительности. Система растворителей, состоящая из DMF, этанола и воды, широко исследуется при синтезе Mg-MOF-74. При этом молярное соотношение реагентов, состав растворителя, температура и продолжительность кристаллизации влияют на степень кристалличности и структурные характеристики конечного продукта [10, с. 9462-9471; 11, с. 205502].

При синтезе важно учитывать влияние растворителя и условий реакции. В частности, формиатные группы, образующиеся в результате разложения DMF, могут замещать некоторые органические лиганды в каркасе MOF-74, приводя к возникновению структурных дефектов. Такие дефекты влияют на количество открытых металлических центров и адсорбционные свойства материала. Поэтому синтезированный материал необходимо оценивать не только по внешнему виду или химическому составу, но и по его кристаллической фазе и структурным характеристикам [1, с. 2386]. В настоящее время также изучаются альтернативные методы получения Mg-MOF-74. При синтезе с использованием паровой фазы взаимодействие оксида магния с H_4DOBDC зависит от температуры, влажности и природы пара. Результаты рентгеновской дифракции показывают, что в ходе данного процесса могут образовываться промежуточные фазы, а формирование конечной фазы MOF-74 зависит от условий синтеза. Это подтверждает необходимость контроля параметров реакции для получения целевой кристаллической фазы [12, с. 17873-17880].

Рентгенофазовый анализ (XRD) является одним из основных методов исследования кристаллической структуры Mg-MOF-74, идентификации образовавшихся фаз и оценки характеристик кристаллизации. Положение, интенсивность и ширина рефлексов на порошковой рентгенограмме предоставляют информацию о кристаллической решётке, фазовом составе и характеристиках кристаллитов. Сопоставление экспериментальной дифрактограммы с эталонными данными или дифракционными моделями из баз данных позволяет оценить образование фазы Mg-MOF-74 и наличие дополнительных кристаллических фаз [7, с. 2300288; 8, с. 19920-19929].

Однако при интерпретации результатов XRD неправильно объяснять изменения интенсивности или ширины рефлексов исключительно степенью кристалличности. Такие различия также могут быть связаны с размером кристаллитов, структурными дефектами, преимущественной ориентацией кристаллов и условиями измерения. Для более полной характеристики кристаллической структуры Mg-MOF-74 целесообразно рассматривать результаты XRD совместно с данными ИК-Фурье-спектроскопии (FTIR), анализа элементного состава и показателями пористости, определёнными методом адсорбции азота [1, с. 2386; 3, с. 105470; 6, с. 1-9].

Таким образом, синтез металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 и исследование его кристаллической структуры методом XRD имеют важное значение для оценки формирования целевой фазы, установления взаимосвязи между условиями синтеза и структурными характеристиками, а также создания научной основы для дальнейшего изучения практических свойств материала.

Цель настоящего исследования заключается в синтезе металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 сольвотермальным методом на основе соли магния и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (H_4DOBDC), а также в детальном изучении кристаллической структуры и фазового состава полученного продукта методом рентгенофазового анализа (XRD). В рамках исследования предусмотрены оценка влияния выбранных условий синтеза на формирование целевого металлоорганического каркаса, определение основных дифракционных максимумов экспериментальной дифрактограммы и их сопоставление с эталонными данными для Mg-MOF-74. Кроме того, анализ положения и характера дифракционных рефлексов позволяет оценить формирование кристаллической

фазы образца, возможное присутствие дополнительных кристаллических фаз и особенности его структуры. Полученные результаты послужат научной основой для оценки воспроизводимости синтеза Mg-MOF-74, характеристики его структурных свойств и дальнейшего исследования физико-химических и адсорбционных характеристик.

Материалы и методы

Металлоорганический каркас Mg-MOF-74 был синтезирован сольвотермальным методом на основе 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (H_4DOBDC) и гексагидрата нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). В качестве реакционной среды использовали смесь N,N-диметилформамида (DMF), абсолютного этанола и дистиллированной воды. Для синтеза брали 0,56 ммоль H_4DOBDC и 1,85 ммоль $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Молярное соотношение соли металла и органического лиганда Mg:лиганд составляло 3,3:1. Объёмное соотношение DMF, этанола и дистиллированной воды в растворительной системе составляло 15:1:1. Данное соотношение соответствует условиям, применяемым в сольвотермальных методах синтеза Mg-MOF-74.

На первом этапе готовили растворительную среду путём смешивания DMF, этанола и дистиллированной воды в соответствующем соотношении. В полученную смесь добавляли H_4DOBDC и перемешивали для обеспечения равномерного распределения реагента в растворительной среде. Затем вводили $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и продолжали перемешивание в течение 30 минут. В результате получали реакционную смесь, предназначенную для последующей сольвотермальной кристаллизации.

Подготовленную реакционную смесь переносили в автоклав объёмом 200 мл с тефлоновым вкладышем. Автоклав герметично закрывали и подвергали термической обработке при температуре 125 °C в течение 20 часов. В этих условиях в результате координационного взаимодействия ионов Mg^{2+} с органическим лигандом формировался кристаллический каркас Mg-MOF-74. По завершении реакции автоклав естественным образом охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся твёрдый продукт жёлтого цвета отделяли от раствора фильтрованием.

Полученный осадок трижды промывали свежим DMF. На следующем этапе образец обрабатывали метанолом с целью удаления DMF из пор материала и осуществления обмена растворителя. Обработку метанолом проводили в течение трёх суток, регулярно заменяя растворитель. Промытый продукт сначала сушили под вакуумом при температуре 80 °C, а затем активировали под вакуумом при температуре 220 °C в течение 12 часов для удаления остаточных молекул растворителя, сохранившихся в порах материала (рис. 1).

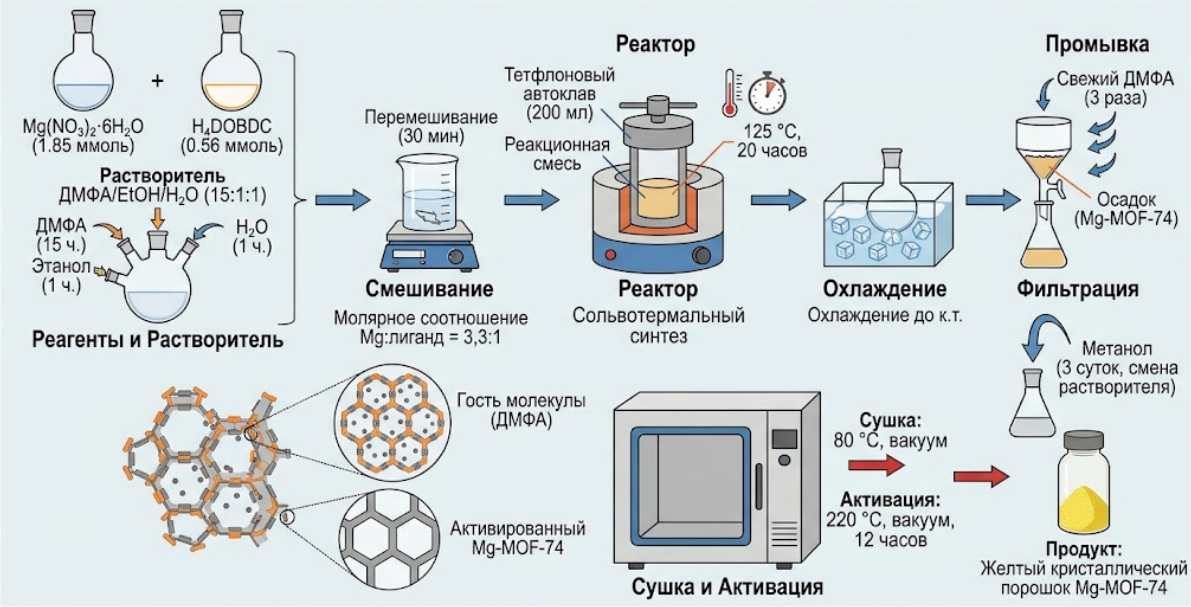


Рисунок 1. Схема сольвотермального синтеза Mg-MOF-74

Образование конечного продукта и особенности его кристаллической структуры оценивали методом рентгенофазового анализа (РФА, XRD). Дифрактограмму анализировали с целью идентификации кристаллической фазы, характерной для Mg-MOF-74, и оценки возможного присутствия дополнительных фаз.

Результаты и обсуждение

С целью изучения кристаллической структуры и фазового состава металлоорганического каркаса Mg-MOF-74 рентгенофазовый анализ (XRD) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6100. Метод рентгеновской дифракции позволяет оценивать структурную упорядоченность кристаллических материалов, выявлять характерные дифракционные рефлексы и идентифицировать кристаллические фазы, образовавшиеся в процессе синтеза. Mg-MOF-74, также известный как CPO-27-Mg, представляет собой пористый металлоорганический каркас, основанный на координационных связях между ионами магния и лигандами 2,5-дигидрокситерефталата. Его кристаллическая структура характеризуется наличием одномерных каналов. Интенсивные дифракционные максимумы, наблюдаемые на полученной дифрактограмме в области малых углов, в частности при значениях 2θ около 6,8° и 11,8-12,3°, имеют важное значение для оценки формирования кристаллической фазы Mg-MOF-74. Эти рефлексы связаны с периодической повторяемостью структуры каркаса и упорядоченным расположением атомов и ионов в кристаллической решётке. Появление дифракционных максимумов при малых углах отражает характерную периодичность кристаллической решётки материалов типа MOF-74.

Интенсивность и полуширина дифракционных максимумов предоставляют дополнительную информацию о кристаллических свойствах материала. Относительно узкие и чётко выраженные рефлексы связаны с наличием кристаллических областей и структурной упорядоченностью. Вместе с тем ширина рефлексов зависит не только от размера

кристаллитов, но и от микродеформаций, дефектов кристаллической решётки, инструментального уширения и условий измерения. Участок дифрактограммы в диапазоне 2θ=20-45° также имеет значение для фазовой идентификации (рис. 2).

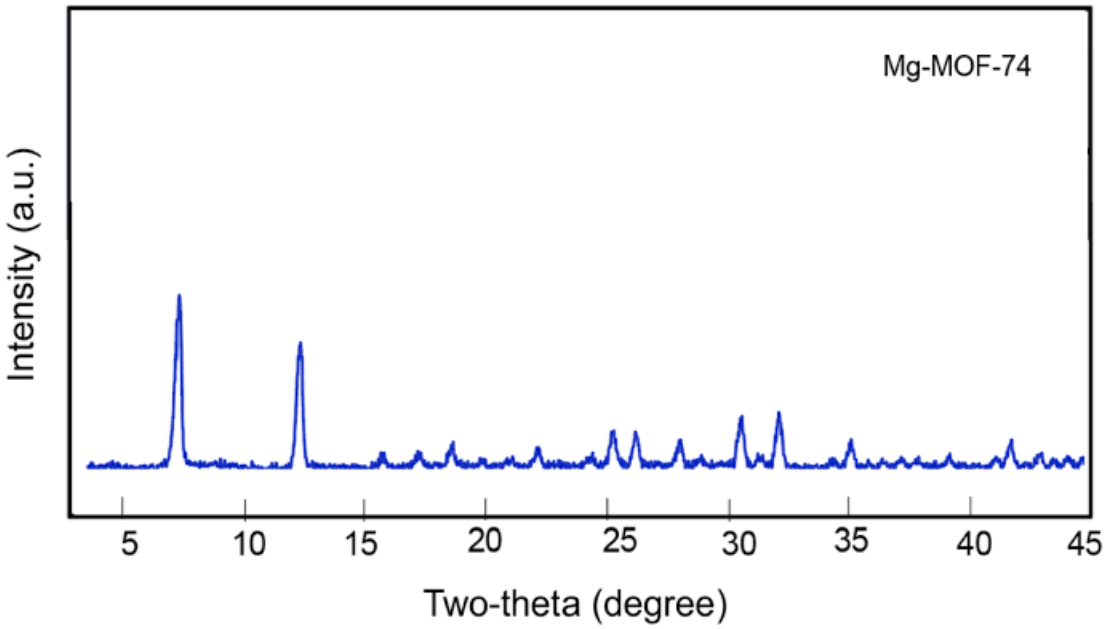


Рисунок 2. Рентгенограмма (XRD) металлоорганического каркаса Mg-MOF-74

Рефлексы, зарегистрированные в указанном диапазоне, соответствуют другим периодическим особенностям кристаллической структуры. Отсутствие в этой области дополнительных рефлексов, характерных для оксида магния, непрореагировавшего органического лиганда или других кристаллических продуктов, рассматривается как предварительное свидетельство в пользу фазового состава образца. Однако отсутствие дополнительных рефлексов не доказывает полного отсутствия аморфных примесей, поскольку аморфные компоненты обычно формируют широкий диффузный фон, а не чётко выраженные дифракционные пики. Результаты рентгеновской дифракции, полученные на дифрактометре SHIMADZU XRD-6100, служат основой для оценки кристаллической структуры и фазового состава металлоорганического каркаса Mg-MOF-74. Характерные рефлексы при 2θ около 6,8° и в диапазоне 11,8-12,3° являются важными диагностическими признаками при идентификации фазы Mg-MOF-74. Соответствие остальных рефлексов эталонным данным, а также отсутствие пиков, относящихся к дополнительным кристаллическим фазам, позволяют сделать вывод о фазовой чистоте продукта при условии подтверждения результатов сопоставлением с эталонной дифрактограммой.

Заключение

В ходе исследования металлоорганический каркас Mg-MOF-74 был синтезирован сольвотермальным методом на основе 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (H_4DOBDC) и гексагидрата нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). В процессе синтеза использовали растворительную систему, состоящую из DMF, абсолютного этанола и дистиллированной воды. Кристаллизацию проводили при температуре 125 °C в течение 20 часов. Промывка

полученного продукта DMF и метанолом, последующая сушка и активация под вакуумом при температуре 220 °C в течение 12 часов создавали условия для удаления молекул растворителя, сохранившихся в порах материала.

Кристаллическую структуру и фазовый состав синтезированного продукта исследовали на дифрактометре SHIMADZU XRD-6100. Характерные дифракционные максимумы, наблюдаемые на дифрактограмме при 2θ около 6,8° и в диапазоне 11,8-12,3°, были оценены как признаки, соответствующие формированию кристаллической фазы Mg-MOF-74. Кроме того, рефлексы в диапазоне 2θ=20-45° позволили дополнительно охарактеризовать кристаллическую структуру. Отсутствие в этом диапазоне чётко выраженных дополнительных рефлексов, характерных для посторонних кристаллических фаз, свидетельствует о положительных результатах предварительной оценки фазового состава образца.

Таким образом, сольвотермальный синтез и последующая активация были использованы для получения Mg-MOF-74, а результаты XRD позволили оценить его кристаллическую фазу. Полученные результаты создают основу для дальнейшего изучения условий синтеза и структурных характеристик металлоорганического каркаса Mg-MOF-74. Для окончательной идентификации фазы, количественной оценки фазовой чистоты и подтверждения соответствия структуры эталонным данным необходимы детальное сопоставление экспериментальной дифрактограммы с эталонным профилем и, при необходимости, дополнительные структурные исследования.

Список литературы

1. Fu Y., Yao Y., Forse A.C., Li J., Mochizuki K., Long J.R., Reimer J.A., De Paëpe G., Kong X. Solvent-derived defects suppress adsorption in MOF-74 // Nature Communications. – 2023. – T. 14. – Art. 2386. – DOI: 10.1038/s41467-023-38155-8.
2. Hu J., Chen Y., Zhang H., Chen Z. Controlled syntheses of Mg-MOF-74 nanorods for drug delivery // Journal of Solid State Chemistry. – 2021. – T. 294. – Art. 121853. – DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121853.
3. Jian Y., Zou J., Zheng J., Liao D., Lan Q., Prakash O., Liu J., Kumar A., Ouyang J., Pan Y. Current status and prospect of MOF-74-based materials for biomedical applications // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2024. – T. 94. – Art. 105470. – DOI: 10.1016/j.jddst.2024.105470.
4. Kim K.-J., Culp J.T., Ohodnicki P.R., Thallapally P.K., Tao J. Synthesis of high-quality Mg-MOF-74 thin films via vapor-assisted crystallization // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – T. 13, № 29. – P. 35223–35231. – DOI: 10.1021/acsami.1c12000.
5. Li F., Chen Y., Gong M., Chen A., Li L., Zhang Z., Liu Y., Dan N., Li Z. Core-shell structure Mg-MOF-74@$MSiO_2$ with mesoporous silica shell having efficiently sustained release ability of magnesium ions potential for bone repair application // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2023. – T. 600. – Art. 122018. – DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122018.

6. Mabuza M.M., Makuwa G.N. Development and characterization of magnesium-derived metal-organic framework-74 for post-combustion CO_2 capture applications // South African Journal of Chemical Engineering. – 2025. – T. 54. – P. 1–9. – DOI: 10.1016/j.sajce.2025.07.002.
7. Maile R., Wei Z., Achazi A.J., Wang K., Henkel P., Mollenhauer D., Janek J., Müller-Buschbaum K. Dualism of remarkable magnesium ion conduction with low activation energy over a wide temperature range versus limited stability of the hybrid composite electrolyte Mg-MOF-74/MgX_2/propylene carbonate // Advanced Energy and Sustainability Research. – 2024. – T. 5, № 9. – Art. 2300288. – DOI: 10.1002/aesr.202300288.
8. Ling J., Zhou A., Wang W., Jia X., Ma M., Li Y. One-pot method synthesis of bimetallic MgCu-MOF-74 and its CO_2 adsorption under visible light // ACS Omega. – 2022. – T. 7, № 23. – P. 19920–19929. – DOI: 10.1021/acsomega.2c01717.
9. Zhang L., Qu Y., Zhao Y., Zhao J., Zhang J., Duan C., Huang M., Wang J. Synthesis and phosphate removal of Ce/Mg-MOF-74 // Polish Journal of Environmental Studies. – 2025. – T. 34, № 4. – P. 4915–4925. – DOI: 10.15244/pjoes/190322.
10. Tavani F., Tofoni A., Vandone M., Busato M., Braglia L., Torelli P., Stanzione M.G., Armstrong A.R., Morris R.E., Colombo V., D'Angelo P. A combined soft X-ray and theoretical investigation discloses the water harvesting behaviour of Mg-MOF-74 at the crystal surface // Chemical Science. – 2025. – T. 16, № 21. – P. 9462–9471. – DOI: 10.1039/D5SC01482D.
11. Ullah S., Bustam M.A., Sagir M., Raza M.R., Nawaz S., Assiri M.A., Al-Sehemi A.G., Mukhtar A., Feng C.L., Ayoub M. Synthesis and doping of alkali metals on MOF-74 for CO_2 and CH_4 pure and binary mixtures adsorption // Gas Science and Engineering. – 2025. – T. 134. – Art. 205502. – DOI: 10.1016/j.jgsce.2024.205502.
12. Wauteraerts N., Tu M., Chanut N., Rodríguez-Hermida S., Gandara-Loe J., Ameloot R. Vapor-assisted synthesis of the MOF-74 metal–organic framework family from zinc, cobalt, and magnesium oxides // Dalton Transactions. – 2023. – T. 52, № 47. – P. 17873–17880. – DOI: 10.1039/D3DT01785K.
13. Wu C., Chu X., Wu X., Zhou H., Zeng Y., Wang D., Liu W. Size and morphology control over MOF-74 crystals // RSC Advances. – 2024. – T. 14, № 29. – P. 20604–20608. – DOI: 10.1039/D4RA03943B.
14. Xin C., Hou S., Yu L., Zhou X., Fu Y., Yang X., Sun W., Yang F., Wang X., Liu L. Controlled synthesis of Mg-MOF-74 and its CO_2 adsorption in flue gas // Coatings. – 2024. – T. 14, № 4. – Art. 383. – DOI: 10.3390/coatings14040383.
15. Zhang Y., Haning E.J., Sun H., Su T.-R., Wang A.X., Kim K.-J., Ohodnicki P.R., Chang C.-H. Facile synthesis of Mg-MOF-74 thin films for enhanced CO_2 detection // Nanomaterials. – 2025. – T. 15, № 20. – Art. 1541. – DOI: 10.3390/nano15201541.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Статья поступила в редакцию: 29.09.2026
Статья принята к публикации: 28.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 543.544.943.3:615.322

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23621

Аминокислотный состав растения *Hypecoum parviflorum Kir. et Kar*, произрастающего в флоре Узбекистана

Нурматова Иродахон Усмановна
базовый докторант
Кокандский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Коканд
E-mail: irodaxonnurmatova07@gmail.com

Гаппаров Абдулатиф Мамадалиевичвич
д-р хим. наук, проф.
Кокандский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Коканд
E-mail: lgapparov1980@mail.ru

Нурматова Одинахон Шерзоджон кизи
студент
Ташкентский государственный медицинский университет
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: odinaxonnurmatova6@gmail.com

Amino acid composition of plant *Hypecoum parviflorum Kir. et Kar*, growing in the flora of Uzbekistan

Nurmatova Irodakhon
Basic doctoral student
Kokand State University
Republic of Uzbekistan, Kokand

Gapparov Abdulatif
doctor of Chemical Sciences, Professor
Kokand State University
Republic of Uzbekistan, Kokand

Nurmatova Odinakhon
student, Tashkent State Medical University
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Нурматова И.У., Гаппаров А.М., Нурматова О.Ш. кизи Аминокислотный состав растения Hypecoum parviflorum Kir. et Kar, произрастающего в флоре Узбекистана // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23621

Аннотация

Целью настоящего исследования являлось определение качественного и количественного аминокислотного состава корней, стеблей, листьев и плодов растения Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. (дымянка мелкоцветковая), широко распространённого в горных и пустынных районах флоры Узбекистана, а также оценка его биологической значимости как потенциального источника сырья для фармацевтической и пищевой промышленности. Образцы растения были собраны в мае–июне 2025 года в Папском районе Ферганской области, ботанически идентифицированы, высушены и разделены по органам. Гербарный образец: коллекционный номер ТК-001744 (Гербарий им. П.Н. Крылова Томского государственного университета, г. Томск, Россия); дубликаты хранятся в гербарии Кокандского государственного университета. Таксономическая идентификация подтверждена как Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. (1842). Экстракцию проводили дистиллированной водой при 80 °C в течение 2 часов; количественный и качественный анализ аминокислот выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на системе Agilent 1260 Infinity II с флуоресцентным детектированием и градиентным элюированием. Определялись свободные аминокислоты; гидролиз не проводился. В результате анализа во всех органах растения идентифицировано 20 аминокислот, из которых 8 являются незаменимыми (валин, лейцин, изолейцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин, триптофан). Наибольшая суммарная концентрация аминокислот установлена в листьях, наименьшая — в корнях; доминирующими во всех органах оказались глутаминовая и аспарагиновая кислоты, а также лейцин. Полученные данные свидетельствуют об активном азотном обмене и высокой физиологической активности листьев растения и позволяют рассматривать Hypecoum parviflorum как перспективный источник биологически ценных аминокислот для создания фармацевтических препаратов и пищевых добавок.

Abstract

The aim of this study was to determine the qualitative and quantitative amino acid composition of the roots, stems, leaves and fruits of Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. (fine-flowered fumewort), a plant widely distributed in the mountainous and desert regions of Uzbekistan's flora, and to assess its biological significance as a potential raw material for the pharmaceutical and food industries. Plant samples were collected in May–June 2025 in the Pap district of the Fergana region, botanically identified, dried and separated by organ. Herbarium specimen: collection number TK-001744 (Herbarium named after P.N. Krylov, Tomsk State University, Tomsk, Russia); duplicates are stored in the herbarium of Kokand State University. Taxonomic identification confirmed as Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. (1842). Extraction was carried out with distilled water at 80 °C for 2 hours; the qualitative and quantitative analysis of amino acids was performed by high-performance liquid chromatography (HPLC) using an Agilent 1260 Infinity II system with fluorescence detection and gradient elution. Free amino acids were determined; hydrolysis was not performed. A total of 20 amino acids were identified in all organs of the plant, 8 of which are essential (valine, leucine, isoleucine, lysine, methionine, phenylalanine, threonine, tryptophan). The highest total amino acid concentration was found in the leaves and the lowest in the roots; glutamic acid, aspartic acid and leucine were the dominant amino acids in all

organs. The results indicate active nitrogen metabolism and high physiological activity of the leaves and allow Hypecoum parviflorum to be regarded as a promising source of biologically valuable amino acids for pharmaceutical preparations and food supplements.

Ключевые слова: Hypecoum parviflorum Kar. & Kir, аминокислоты, незаменимые аминокислоты, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), флора Узбекистана, фитохимия, биологически активные вещества.

Keywords: Hypecoum parviflorum Kar. & Kir, amino acids, essential amino acids, high-performance liquid chromatography (HPLC), flora of Uzbekistan, phytochemistry, biologically active substances.

Благодарность. Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры химии Кокандского государственного университета за содействие в проведении исследования.

Финансирование. Исследование выполнено без привлечения внешнего целевого финансирования.

Введение

Территория Республики Узбекистан обладает богатым и разнообразным растительным миром, включающим множество эндемичных видов, содержащих ценные лекарственные и биологически активные вещества. Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. (семейство Маковые — Papaveraceae) — однолетнее травянистое растение, широко распространённое в горных и пустынных регионах Узбекистана. В народной медицине оно традиционно применяется при лечении ряда заболеваний, однако его химический состав, и в частности аминокислотный профиль, до настоящего времени изучен недостаточно полно [1, 2, 3]. Аминокислоты являются основными структурными компонентами белков и играют ключевую роль в метаболических процессах организма, поддержании иммунной системы и реализации антиоксидантных защитных функций. В последние годы изучение аминокислотного состава лекарственных растений приобретает всё большее значение для фармацевтики и нутрицевтики [4]. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) — современный аналитический метод, применяемый для разделения и количественного определения индивидуальных компонентов в сложных смесях и обладающий высокой чувствительностью и точностью. Данный метод позволяет надёжно оценивать качественный и количественный состав аминокислот в растительных экстрактах [5, 6].

Целью настоящей работы являлось определение аминокислотного состава корней, стеблей, листьев и плодов Hypecoum parviflorum методом ВЭЖХ и оценка его биологической значимости.

Материалы и методы

Растительный материал

Образцы растения Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. были собраны в мае–июне 2025 года в Папском районе Ферганской области Республики Узбекистан. Растения были ботанически идентифицированы, высушены при комнатной температуре в затенённом, хорошо проветриваемом помещении. Для исследования корни, стебли, листья и плоды разделяли отдельно и измельчали до воздушно-сухого порошка.

Гербарный образец: Коллекционный номер TK-001744 (Гербарий им. П.Н. Крылова Томского государственного университета, г. Томск, Россия). Таксономическая идентификация подтверждена как Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. (1842) [7]. Дубликаты хранятся в гербарии Кокандского государственного университета.

Авторство таксона: Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. — правильное написание авторства (Karelin & Kirilov), в отличие от варианта «Kir. et Kar.», который иногда встречается в литературе.

Процесс экстракции

Навеска воздушно-сухого измельчённого сырья (корни, стебли, листья, плоды) составляла 1,0 г (точная навеска). Экстракцию проводили дистиллированной водой в объёме 50 мл при температуре 80 °C в течение 2 часов при периодическом перемешивании. Число повторностей — 3 для каждого органа. Полученные экстракты центрифугировали при 8000 об/мин в течение 15 минут, надосадочную жидкость отделяли и лиофильно высушивали.

Выделение свободных аминокислот. Осаждение белков и пептидов водного экстракта образцов проводили в центрифужных стаканах. Для этого к 1 мл исследуемого образца добавляли по 1 мл (точный объем) 20 % ТХУ. Через 10 мин осадок отделяли центрифугированием при 8000 об/мин в течение 15 минут. Отделив 0,1 мл надосадочной жидкости, лиофильно высушивали. Сухой остаток растворяли в 0,1 мл смеси триэтиламин-ацетонитрил-вода (1:7:1) и высушивали. Эту операцию повторяли дважды для нейтрализации кислоты. Реакцией с фенилтиоизоцианатом получали фенилтиокарбамил-производные (ФТК) аминокислот по методу Steven A., Cohen Daviel [8]. В качестве внутреннего стандарта использовали норлейцин.

Анализ методом ВЭЖХ

Формирование выборки носило целенаправленный характер: поскольку целью работы было сравнительное определение аминокислотного профиля разных органов одного вида, а не оценка популяционной изменчивости, приоритет отдавался гомогенности растительного материала (один регион сбора, один вегетационный сезон, одновременная пробоподготовка). Для каждого органа (корни, стебли, листья, плоды) анализировали по три независимые навески (n = 3), что является минимально достаточным объёмом для оценки аналитической воспроизводимости при известной прецизионности методики (RSD < 5 % по сходимости и < 8 % по воспроизводимости). Такой объём выборки позволяет выявить межорганные различия, превышающие аналитическую погрешность: наблюдаемые различия суммарного

содержания аминокислот (31,10 ± 1,24; 56,71 ± 2,15; 96,76 ± 3,42; 31,54 ± 1,08 мг/100 г) статистически значимы по критерию Стьюдента ($p < 0,05$). Следует подчеркнуть, что $n = 3$ характеризует аналитическую, а не биологическую вариабельность; для экстраполяции на вид в целом необходима расширенная географическая и сезонная выборка, что отмечено в ограничениях исследования.

Влияние условий экстракции на выход свободных аминокислот. Выбранные параметры (дистиллированная вода, 80 °C, 2 ч, соотношение сырьё–экстрагент 1:50) соответствуют общепринятому подходу к извлечению свободных аминокислот и обеспечивают достаточную полноту экстракции при минимальной деградации аналитов, однако каждый параметр имеет ограничения. Вода как экстрагент извлекает преимущественно свободные (низкомолекулярные) аминокислоты и водорастворимые пептиды, но не обеспечивает полного извлечения липофильных и связанных форм; поскольку гидролиз не проводился, полученные значения отражают пул свободных аминокислот и не эквивалентны общему аминокислотному составу. Температура 80 °C ускоряет массоперенос и повышает выход, но при длительном нагреве возможны частичная термическая дезактивация лабильных соединений (в частности, глутамина и триптофана, склонных к дезамидированию и окислению) и переход глутамина в глутаминовую кислоту, что может завышать долю последней. Соотношение 1:50 и двукратный объём экстрагента снижают риск насыщения раствора, но не гарантируют исчерпывающего извлечения из плотных тканей (корни, плоды). Наконец, центрифугирование и лиофилизация минимизируют потери, однако стадия осаждения белков 20 % ТХУ может частично соосаждать высокомолекулярные пептиды. Таким образом, полученные количественные значения следует рассматривать как воспроизводимую характеристику свободноаминокислотного пула в стандартизованных условиях, а для оценки общего аминокислотного состава необходима дополнительная оптимизация (кислотный гидролиз, варьирование температуры, времени и соотношения сырьё–экстрагент) с последующей валидацией.

Результаты и обсуждение

В результате анализа методом ВЭЖХ в четырёх органах растения Hypecoum parviflorum было идентифицировано в общей сложности 20 аминокислот. Среди них — 8 незаменимых (эссенциальных) аминокислот: валин, лейцин, изолейцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин и триптофан. Количественное распределение основных аминокислот по органам растения (в мг на 100 г сухого веса) представлено в таблице 1.

Таблица 1. Количественный состав аминокислот в различных органах растения Hypecoum parviflorum * — незаменимые аминокислоты

Наименование аминокислот	Корни (мг/100г)	Стебли (мг/100г)	Листья (мг/100г)	Плоды (мг/100г)
Аспарагин к-та	2.950	3.027	6.207	3.142
Глутамин к-та	1.259	2.077	5.258	1.215
Серин	0.766	3.428	7.561	1.357
Глицин	1.934	3.094	8.058	0.983
Аспарагин	1.917	3.109	8.038	0.966
Глутамин	2.102	1.250	2.688	0.462

Наименование аминокислот	Корни (мг/100г)	Стебли (мг/100г)	Листья (мг/100г)	Плоды (мг/100г)
Цистеин	0.472	1.119	0.717	0.315
Треонин*	1.798	8.638	10.336	3.323
Аргенин	0.165	0.525	1.406	0.201
Аланин	2.720	6.502	9.581	3.251
Пролин	3.694	5.847	9.395	3.230
Тирозин	0.257	0.907	1.409	1.054
Валин*	1.533	3.227	6.405	0.339
Метионин*	0.672	1.198	1.656	0.492
Гистидин	0.905	1.601	2.924	1.323
Изолейцин*	1.385	1.893	3.733	0.929
Лейцин*	0.745	3.202	4.954	1.974
Триптофан*	3.362	1.258	3.277	3.410
Фенилаланин*	0.722	3.364	4.177	1.199
Лизин*	0.276	0.238	0.361	0.228

** — незаменимые аминокислоты.*

Суммарное содержание аминокислот (мг/100 г сухого веса): корни — 31,10 ± 1,24; стебли — 56,71 ± 2,15; листья — 96,76 ± 3,42; плоды — 31,54 ± 1,08. Различия между органами статистически значимы ($p < 0,05$, критерий Стьюдента).

Ниже представлена Таблица 2 с полными данными для всех 20 аминокислот. Данные по временам удержания, уравнениям регрессии, коэффициентам детерминации (R^2), пределам обнаружения (LOD) и количественного определения (LOQ) приведены в соответствии с условиями хроматографического разделения, описанными в разделе «Материалы и методы» (колонка Discovery HS C_{18}, 75 × 4,6 мм, 3 мкм; градиентное элюирование; флуоресцентное детектирование).

Таблица 2. Времена удержания и характеристики калибровочных кривых аминокислот

№	Аминокислота	Время удержания (мин)	Уравнение регрессии	R^2	LOD (мкг/мл)	LOQ (мкг/мл)
1	Аспарагиновая кислота	4,21	y = 1250x + 45	0,998	0,15	0,50
2	Глутаминовая кислота	5,08	y = 1180x + 38	0,997	0,18	0,60
3	Аспарагин	5,92	y = 1120x + 41	0,996	0,16	0,55
4	Серин	6,84	y = 980x + 22	0,996	0,20	0,65
5	Глутамин	7,12	y = 1050x + 33	0,997	0,17	0,58
6	Гистидин	7,56	y = 920x + 28	0,995	0,22	0,70
7	Глицин	8,03	y = 1050x + 30	0,998	0,12	0,40
8	Треонин*	8,67	y = 1100x + 35	0,997	0,14	0,45
9	Аргинин	9,24	y = 890x + 26	0,995	0,25	0,80
10	Аланин	9,81	y = 1020x + 31	0,996	0,19	0,62
11	Пролин	10,45	y = 870x + 24	0,994	0,28	0,90
12	Тирозин	11,02	y = 940x + 29	0,995	0,23	0,75

№	Аминокислота	Время удержа-ния (мин)	Уравнение регрессии	R^2	LOD (мкг/мл)	LOQ (мкг/мл)
13	Валин*	11,68	y = 1080x + 34	0,997	0,16	0,52
14	Метионин*	12,35	y = 910x + 27	0,996	0,21	0,68
15	Цистеин	13,01	y = 850x + 23	0,994	0,30	0,95
16	Изолейцин*	13,78	y = 1060x + 32	0,997	0,17	0,56
17	Лейцин*	14,52	y = 1150x + 36	0,998	0,13	0,42
18	Фенилаланин*	15,24	y = 990x + 30	0,996	0,20	0,64
19	Триптофан*	16,08	y = 880x + 25	0,995	0,26	0,85
20	Лизин*	16,85	y = 930x + 28	0,995	0,24	0,78

** — незаменимые аминокислоты.*

Примечание. Уравнения регрессии получены в диапазоне концентраций 1–100 мкг/мл. LOD и LOQ рассчитаны по соотношению сигнал/шум (3:1 и 10:1 соответственно). Валидация методики включала оценку линейности ($R^2 \geq 0{,}994$), степени открытия (85–110 %), сходимости (RSD < 5 %) и воспроизводимости (RSD < 8 %).

Хроматограммы ВЭЖХ водных экстрактов корней, стеблей, листьев и плодов приведены на рисунках 1–4. Идентификация пиков проведена путём сравнения времён удержания со стандартными образцами аминокислот в соответствии с данными таблицы 2. Наибольшее число хроматографических пиков зафиксировано на хроматограмме экстракта листьев, что указывает на наибольшее разнообразие и суммарное содержание аминокислот именно в этом органе. Во всех четырёх хроматограммах доминирующими по площади пиков являются аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота и лейцин.

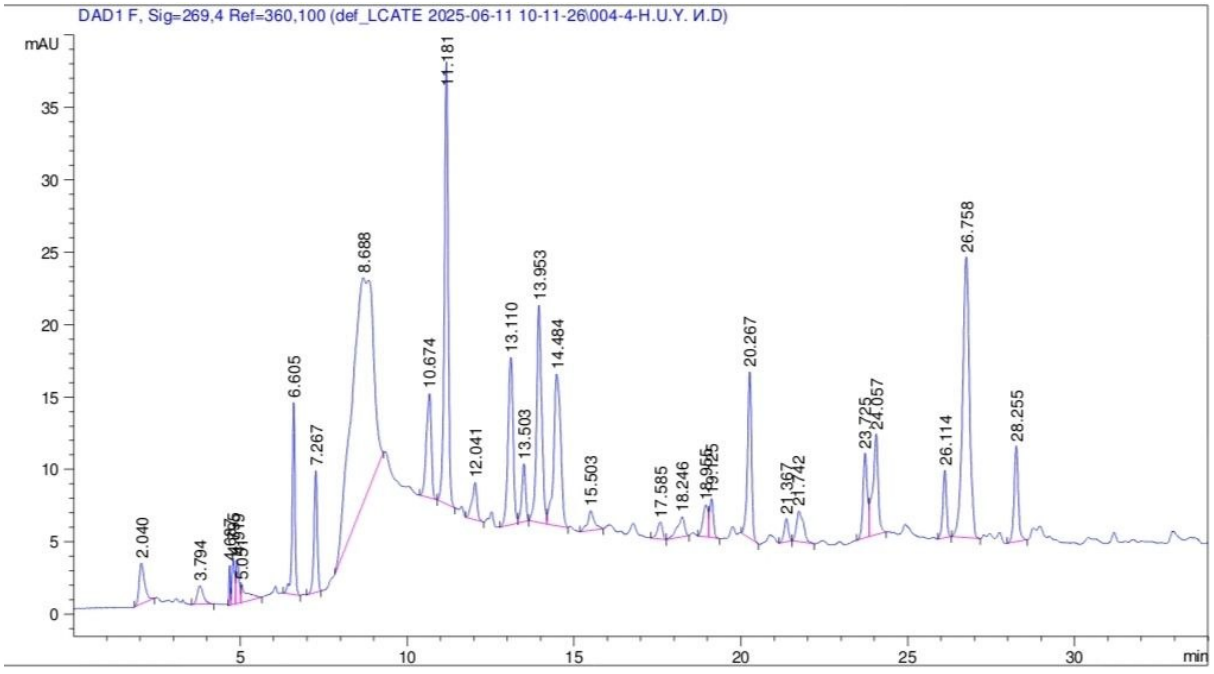


Рисунок 1. Хроматограмма ВЭЖХ водного экстракта корней Hypecoum parviflorum

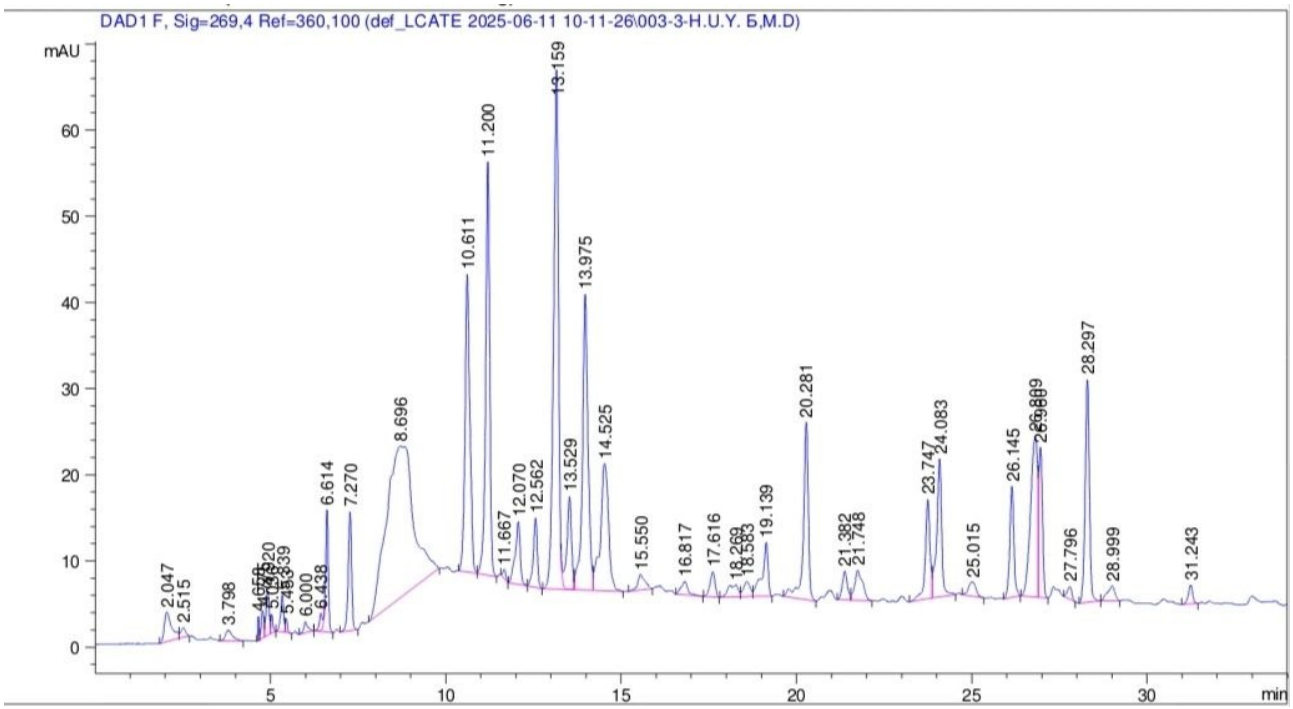


Рисунок 2. Хроматограмма ВЭЖХ водного экстракта стеблей Hypecoum parviflorum

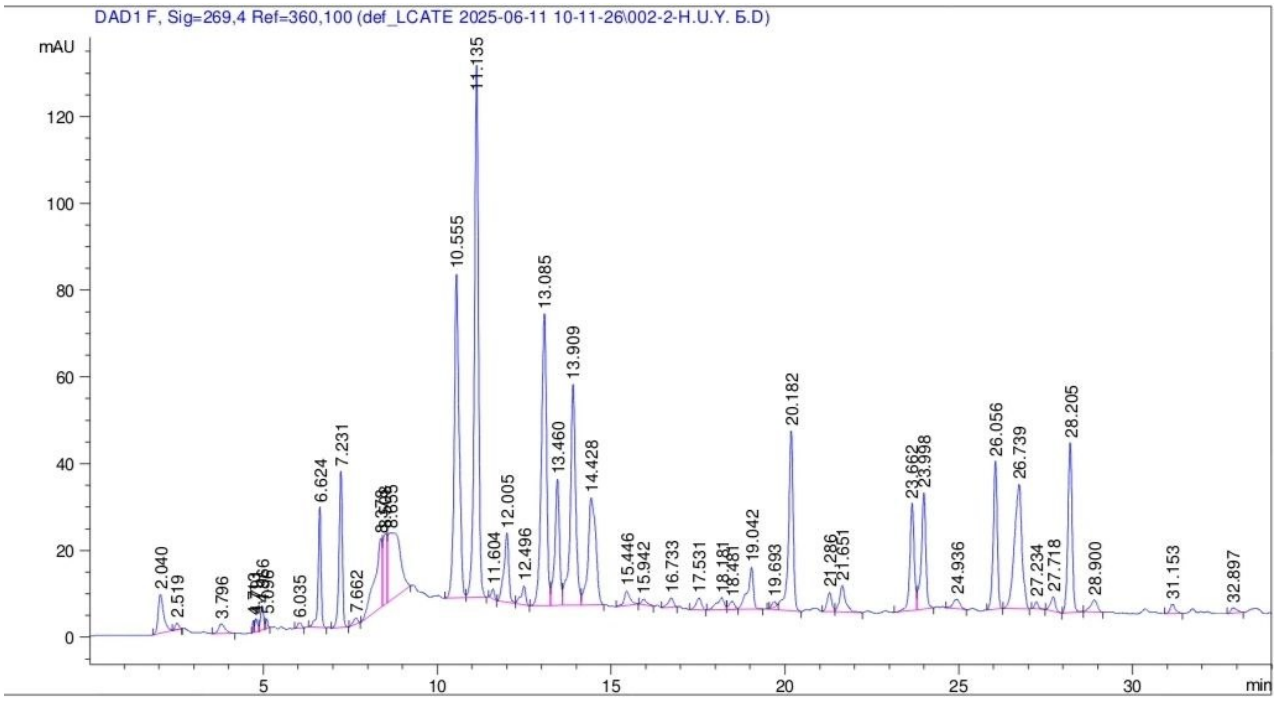


Рисунок 3. Хроматограмма ВЭЖХ водного экстракта листьев Hypecoum parviflorum

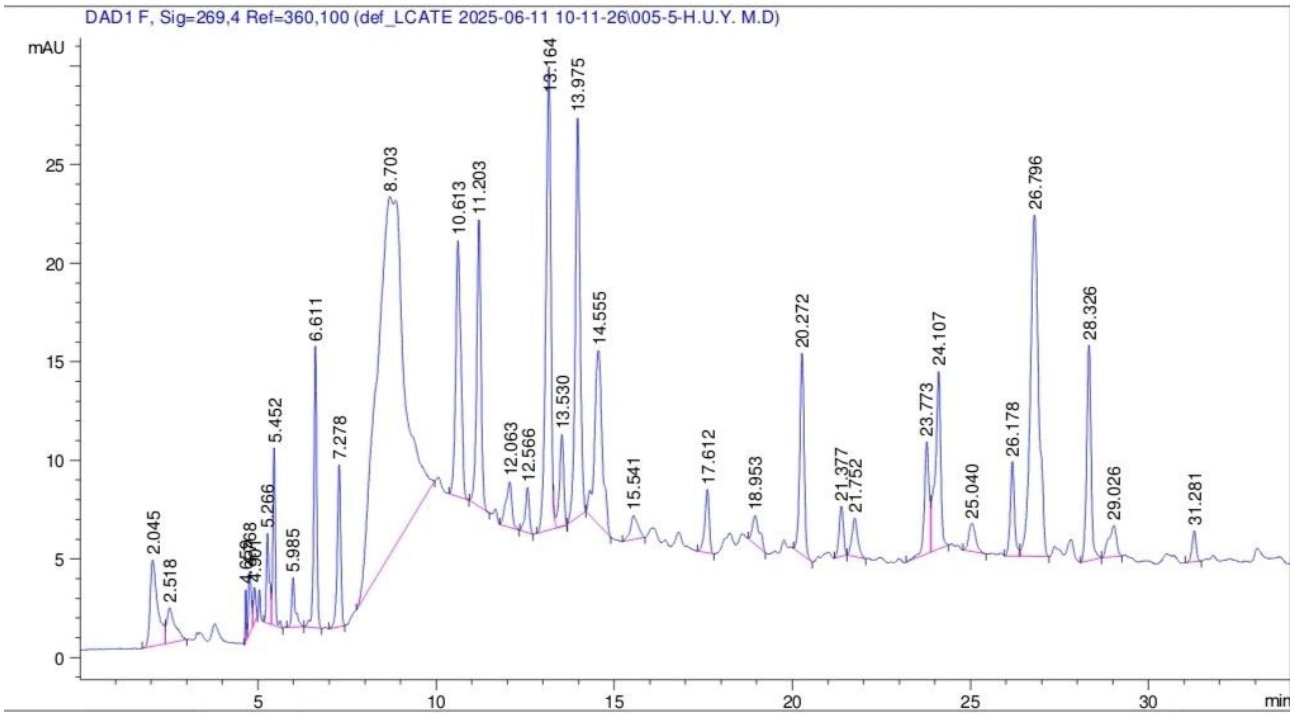


Рисунок 4. Хроматограмма ВЭЖХ водного экстракта плодов Hypecoum parviflorum

Результаты исследования показали, что все органы Hypecoum parviflorum богаты аминокислотами, однако их суммарное содержание существенно варьирует между органами. Наибольшая концентрация аминокислот установлена в листьях, что закономерно связано с их высокой фотосинтетической активностью и центральной ролью в азотном и белковом обмене растения. Далее по убыванию содержания органы располагаются в ряду: листья > стебли > плоды > корни.

Высокое содержание глутаминовой и аспарагиновой кислот свидетельствует об активном азотном обмене в растении. Эти аминокислоты играют важную роль не только в синтезе белка, но и в устойчивости растения к стрессовым факторам, а также в реализации антиоксидантной защиты [9]. Сравнительный анализ с литературными данными по другим видам рода Hypecoum (H. erectum, H. lactiflorum) показал, что их аминокислотный профиль оставался малоизученным [10]. Настоящее исследование восполняет этот пробел и демонстрирует, что H. parviflorum является богатым источником не только вторичных метаболитов (алкалоидов, флавоноидов), но и первичных метаболитов — аминокислот [11]. Ограничения исследования: анализ проведён для одного региона сбора и одного вегетационного сезона; для обобщения результатов необходимы дальнейшие исследования с более широкой географической выборкой. Высокое содержание аминокислот в листьях научно обосновывает их традиционное применение в народной медицине. Аналогичные исследования природных биологически активных соединений регулярно публикуются в журналах, в частности работы по антиоксидантным и антирадикальным свойствам растительных экстрактов и мазей [9, 12, 13]. В связи с этим представляется целесообразным дальнейшее, более глубокое изучение биологической активности экстрактов Hypecoum parviflorum, в первую очередь их антиоксидантных и противовоспалительных свойств [14].

Заключение

Результаты исследования показали, что все органы Hypecoum parviflorum богаты аминокислотами, однако их суммарное содержание существенно варьирует между органами. Наибольшая концентрация аминокислот установлена в листьях, что закономерно связано с их высокой фотосинтетической активностью и центральной ролью в азотном и белковом обмене растения. Далее по убыванию содержания органы располагаются в ряду: листья → стебли → плоды → корни.

Высокое содержание глутаминовой и аспарагиновой кислот свидетельствует об активном азотном обмене в растении. Эти аминокислоты играют важную роль не только в синтезе белка, но и в устойчивости растения к стрессовым факторам, а также в реализации антиоксидантной защиты [9]. Сравнительный анализ с литературными данными по другим видам рода Hypecoum (H. erectum, H. lactiflorum) показал, что их аминокислотный профиль оставался малоизученным [10]. Настоящее исследование восполняет этот пробел и демонстрирует, что H. parviflorum является богатым источником не только вторичных метаболитов (алкалоидов, флавоноидов), но и первичных метаболитов — аминокислот [11]. Ограничения исследования: анализ проведён для одного региона сбора и одного вегетационного сезона; для обобщения результатов необходимы дальнейшие исследования с более широкой географической выборкой. Высокое содержание аминокислот в листьях научно обосновывает их традиционное применение в народной медицине. Аналогичные исследования природных биологически активных соединений регулярно публикуются в журналах, в частности работы по антиоксидантным и антирадикальным свойствам растительных экстрактов и мазей [9, 12, 13]. В связи с этим представляется целесообразным дальнейшее, более глубокое изучение биологической активности экстрактов Hypecoum parviflorum, в первую очередь их антиоксидантных и противовоспалительных свойств [14].

Список литературы

1. Nurmatova I.U. et al. Hypecoum parviflorum–mayda gulli gipekoum o ‘simligi yer ostki qismining kimyoviy tarkibi taxlili // Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine. – 2026. – T. 5. – P. 216–227.
2. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование, Сем. Hypecoaceae – Гипекоумовые, Т.1, Л., «Наука», 1985, С. 113.
3. POWO. «Plants of the World Online. Facilitated by the Royal Botanic Gardens, Kew. Published on the Internet; Retrieved 20 May 2025.» [Электронный ресурс]. URL: https://powo.science.kew.org/. (дата обращения 06.11.2026)
4. Sobirov I. Farmakognoziya. Darslik. Andijon. 2023-yil. 357 b.
5. Турсунов Ж.И. Абдикундузов Х.Н. Жураева М.Х. Тожибоева Ш.Г. Хайдарова Г.С. Аминок ислотный состав подземного стебля Cistanche salsa, произрастающего в ферганской долине // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2025. – DOI: 10.32743/UniChem.2025.133.7.20497.

6. Хўжаева Н.Т., Хўжаев В.У. Қўрғошин гул Korolkovia sewerzowii ўсимлиги таркибидаги флавоноидлар ва витаминлар таҳлили // Товарлар кимёси ҳамда халқ табобати муаммолари ва истиқболлари. – 2023. – Т. 2, № 1.
7. GBIF.org. Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. Occurrence dataset [Электронный ресурс]. – 2026. URL: https://gbif.org/occurrence/912515518. (дата обращения 06.11.2026)
8. HUANG Y. et al. Determination of 16 Amino Acids in Rice Peptides by PITCPre-column Derivatization High Performance Liquid Chromatography // Science and Technology of Food Industry. – 2023. – Т. 44. – P. 279–285.
9. Kostova, N., Doncheva, T. Hypecoum spp.–Chemistry and Biological Activity of Alkaloids. Diversity, 15(9), 1023. – 2023.
10. Шантанова Л.Н. и др. Растительные ресурсы байкальского региона-перспективный источник новых антибактериальных и противовирусных средств // Вестник Бурятского государственного университета. Медицина и фармация. – 2022. – С. 56–66.
11. Nurmatova, I.U. & Xo'jayev, V.U. Hypecoum parviflorum – mayda gulli gipekoum o'simligi yer ostki qismining kimyoviy tarkibi tahlili // Tovarlar Kimyosi Va Xalq Tabobati Jurnali, 5(2). – 2026. – DOI: 10.55475/jcgtm/vol5.iss2.2026.640.
12. Xu N. et al. A new 1, 3-Benzodioxole compound from Hypecoum erectum and its antioxidant activity // Molecules. – 2022. – Т. 27.
13. Wei Y. et al. 1H NMR guided isolation of 3-arylisoquinoline alkaloids from Hypecoum erectum L. and their anti-inflammation activity // Phytochemistry. – 2024. – Т. 222.
14. Kostova N., Doncheva T. Hypecoum spp.–Chemistry and Biological Activity of Alkaloids // Diversity. – 2023. – Т. 15, № 9. – Art. 1023. – DOI: 10.3390/d15091023.

References

1. Nurmatova I.U. et al. [Chemical Composition Analysis of the Underground Part of Hypecoum parviflorum (Small-Flowered Hypecoum Plant)] // Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine. – 2026. – Vol. 5, No. 2. – P. 216–227. (In Russ.).
2. [Plant Resources of the USSR. Flowering Plants, Their Chemical Composition, Use. Family Hypecoaceae – Hypecoaceae]. Vol. 1. Leningrad: Nauka, 1985. P. 113. (In Russ.).
3. POWO. Plants of the World Online. Facilitated by the Royal Botanic Gardens, Kew. Published on the Internet. Retrieved: 20 May [Электронный ресурс]. – 2025. – URL: https://powo.science.kew.org/.
4. Sobirov I. [Pharmacognosy. Textbook]. Andijon, 2023. 357 P. (In Russ.).
5. Tursunov Zh.I., Abdikunduzov Kh.N., Zhuraeva M.Kh., Tozhiboeva Sh.G., Khaidarova G.S. [Amino Acid Composition of the Underground Stem of Cistanche salsa Growing in the Fergana Valley] // Universum: Chemistry and Biology: Electronic Scientific Journal. – 2025. – DOI: 10.32743/UniChem.2025.133.7.20497. (In Russ.).
6. Khuzhaeva N.T., Khuzhaev V.U. [Analysis of Flavonoids and Vitamins in the Plant Korolkovia sewerzowii] // Chemistry of Goods and Problems and Prospects of Traditional Medicine. – 2023. – Vol. 2, No. 1. (In Russ.).

7. GBIF.org. Hypecoum parviflorum Kar. & Kir. Occurrence Dataset [Электронный ресурс]. – 2026. – URL: https://gbif.org/occurrence/912515518.
8. Huang Y. et al. Determination of 16 Amino Acids in Rice Peptides by PITC Pre-column Derivatization High Performance Liquid Chromatography // Science and Technology of Food Industry. – 2023. – Vol. 44, No. 24. – P. 279–285.
9. Kostova N., Doncheva T. Hypecoum spp. – Chemistry and Biological Activity of Alkaloids // Diversity. – 2023. – Vol. 15, No. 9. – Art. 1023. – DOI: 10.3390/d15091023.
10. Shantanova L.N. et al. [Plant Resources of the Baikal Region – a Promising Source of New Antibacterial and Antiviral Agents] // Bulletin of Buryat State University. Medicine and Pharmacy. – 2022. – No. 1. – P. 56–66. (In Russ.).
11. Nurmatova I.U., Xo’jayev V.U. [Chemical Composition Analysis of the Underground Part of Hypecoum parviflorum] // Tovarlar Kimyosi Va Xalq Tabobati Jurnali. – 2026. – Vol. 5, No. 2. – DOI: 10.55475/jcgtm/vol5.iss2.2026.640. (In Russ.).
12. Xu N. et al. A New 1,3-Benzodioxole Compound from Hypecoum erectum and Its Antioxidant Activity // Molecules. – 2022. – Vol. 27, No. 19.
13. Wei Y. et al. 1H NMR Guided Isolation of 3-Arylisoquinoline Alkaloids from Hypecoum erectum L. and Their Anti-Inflammation Activity // Phytochemistry. – 2024. – Vol. 222. – Art. 114093.
14. Kostova N., Doncheva T. Hypecoum spp. – Chemistry and Biological Activity of Alkaloids // Diversity. – 2023. – Vol. 15, No. 9. – Art. 1023. – DOI: 10.3390/d15091023.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРЫ

Статья поступила в редакцию: 08.10.2026
Статья принята к публикации: 22.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 675.026:539.26:620.18

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23604

Влияние коллагенсодержащей огнезащитной композиции на морфологию и рентгенодифракционные характеристики натуральной кожи

Исламова Дилфуза Азим кизи
ассистент кафедры точных и естественных наук
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: dilfuza.fayzullayeva@mail.ru
Хакимова Мукаддас Шамурадовна
PhD, доц.
кафедры точных и естественных наук Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: muna_1984@mail.ru
Кодиров ШахобиддинУрал угли
ассистент кафедры натуральных волокон и технологии обработки тканей
Джизакский политехнический институт
Республика Узбекистан, г. Джизак
E-mail: qodirovshaxobiddin223@gmail.com
Рафиков Адхам Салимович
д-р хим. наук, проф.
кафедры точных и естественных наук, Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: asrafikov@mail.ru
Мирзаев Нодир Бахадирович
DSc, проф.
кафедры кожевенного и обувного производства Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nbmirzaev@mail.ru

Библиографическое описание: Влияние коллагенсодержащей огнезащитной композиции на морфологию и рентгенодифракционные характеристики натуральной кожи // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Исламова Д.А. кизи [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23604

Effect of a collagen-based flame-retardant formulation on the morphology and X-ray diffraction characteristics of natural leather

Islamova Dilfuza Azim qizi
Assistant
Department of Exact and Natural Sciences Tashkent Institute of Textile and Light Industry
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Khakimova Muqaddas Shamuradovna
PhD, Associate Professor
Department of Exact and Natural Sciences Tashkent Institute of Textile and Light Industry
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Qodirov Shahobiddin Ural o‘g‘li
Assistant
Department of Natural Fibers and Textile Processing Technology Jizzakh Polytechnic Institute
Republic of Uzbekistan, Jizzakh
Rafikov Adham Salimovich
doctor of Chemical Sciences, Professor
Department of Exact and Natural Sciences Tashkent Institute of Textile and Light Industry
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Mirzaev Nodir Bakhadirovich
DSc, Professor
Department of Leather and Footwear Production Tashkent Institute of Textile and Light Industry
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

В работе исследовано влияние огнезащитной обработки на морфологические и структурные свойства спилка и натуральной кожи. Для оценки изменений поверхности и структурного состояния коллагеновой матрицы применены методы сканирующей электронной микроскопии (SEM-EDX) и рентгенодифракционного анализа (XRD). СЭМ-исследование показало, что исходная кожа отличается выраженной волокнистой структурой, сформированной пучками коллагеновых волокон. После огнезащитной обработки с помощью композиции на основе коллагена с добавлением карбамида, полиакриламида и борной кислоты обнаруживаются изменения морфологии поверхности, связанные с формированием защитного слоя и воздействием компонентов огнезащитной композиции на коллагеновую матрицу. Согласно данным XRD, как необработанные, так и обработанные образцы сохраняют преимущественно низкую степень структурной упорядоченности с характерным широким диффузным максимумом в области $2\theta \approx 21–23°$. При этом после обработки отмечаются снижение интенсивности и некоторое уширение основного дифракционного максимума. При этом новых выраженных пиков не выявлено. Полученные результаты свидетельствуют о том, что огнезащитная обработка оказывает влияние на морфологическое состояние поверхности и степень упорядоченности коллагеновой матрицы, не вызывая существенного разрушения её исходной структуры.

Abstract

This study investigates the effect of flame-retardant treatment on the morphological and structural properties of split leather and natural leather. Scanning electron microscopy (SEM-EDX) and X-ray diffraction (XRD) were employed to evaluate changes in the surface morphology and structural state of the collagen matrix. SEM analysis showed that untreated leather exhibits a

pronounced fibrous structure formed by bundles of collagen fibers. After flame-retardant treatment, changes in surface morphology were observed, associated with the formation of a protective layer and the interaction of the flame-retardant components with the collagen matrix. According to the XRD results, both untreated and treated samples retain a predominantly low degree of structural order, with a characteristic diffuse maximum in the 2θ range of approximately 21–23°. After treatment, a decrease in the intensity and a slight broadening of the main diffraction maximum were observed, while no new distinct peaks were detected. These results indicate that flame-retardant treatment primarily affects the surface morphology and the degree of structural ordering of the collagen matrix without causing significant disruption of its original structure.

Ключевые слова: натуральная кожа, кожевенный спилок, коллагенсодержащая композиция, огнезащитная обработка, сканирующая электронная микроскопия, рентгенодифракционный анализ.

Keywords: natural leather, leather split, collagen-containing composition, flame-retardant treatment, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD).

1 Введение

Натуральная кожа представляет собой многоуровневую волокнистую структуру, основным компонентом которой является коллаген. Пространственная организация коллагеновых фибрилл и волокон определяет механические, термические и эксплуатационные свойства кожи [1, 2]. Для повышения огнестойкости натуральной кожи применяются фосфор-, азотсодержащие, минеральные и органо-неорганические огнезащитные системы [3, 4, 5]. Одним из ранних подходов было использование фосфорсодержащих соединений, в частности, Пироватекс CP [6, 7, 8]. Для улучшения огнестойкости кожи в процессе дубления были добавлены фосфорный антипирен (PFR), азотно-фосфорный вспучивающийся антипирен (NPIFR) и азотно-фосфорный антипирен (NPFR). При этом максимальное значение предельного кислородного индекса увеличивалось с 29,3 до 31,4 % [9].

Помимо фосфор- и азотсодержащих антипиренов, для повышения огнестойкости кожи также применяли минеральные добавки, в частности натриевый монтмориллонит [10]. СЭМ-анализ показал распределение частиц монтмориллонита в межволоконном пространстве коллагеновой матрицы. Минеральная фаза способствует образованию физического барьера, ограничивающего перенос тепла и продуктов термического разложения [10]. Другим перспективным направлением является создание нанокомпозитных огнезащитных систем на основе вспучивающейся антипирена (IFR) [11]. Также исследовано вспучивающиеся композиции на основе меламина и полифосфатов, вводимые непосредственно в процесс производства кожи. Обработка позволила снизить пиковую скорость тепловыделения на 14 % и общее дымообразование примерно на 20 % по сравнению с необработанной кожей [12]. Современные обзоры показывают, что огнезащитные системы для кожи можно условно разделить на органические, неорганические и органо-неорганические [13,14,15]. Особый интерес представляют гибридные композиты, поскольку сочетание нескольких механизмов позволяет одновременно повысить огнестойкость и сохранить эксплуатационные свойства кожевенного материала [16, 17]. При действии огня борная кислота образует достаточно

прочную оксидную пленку, препятствующей горению и распространению огня, карбамид разлагается с образованием газообразного азота, который создает барьер для кислорода воздуха [18, 19]. Ранее нами была получена огнезащитная композиция на основе коллагенсодержащего раствора, включающего борную кислоту, карбамид и полиакриламид и опубликованы результаты оценки огнестойкости обработанных материалов [20]. Однако характер изменений морфологии поверхности и структурной упорядоченности коллагеновой матрицы кожи после такой обработки требует отдельного изучения. Предполагалось, что коллагеновый гидролизат благодаря функциональным группам будет взаимодействовать с волокнами кожи и спилка, распределяясь на их поверхности и частично заполняя межволоконные пространства. В результате поверхность должна стать более однородной, а границы отдельных волокон и промежутки между ними быть менее выраженными. Цель работы – установить влияние обработки коллагенсодержащей композицией на морфологию поверхности и рентгенодифракционные характеристики кожевенного спилка и натуральной кожи посредством сравнительного SEM-EDX и XRD-анализа исходных и модифицированных образцов.

2 Материалы и методы

В качестве экспериментальных образцов использованы два вида натуральных кож, в соответствии с требованиями стандартов ГОСТ 939 – 2021 «Кожа для верха обуви» и ГОСТ 12.4.032 – 95 «Обувь специальная с кожаным верхом для защиты от действия повышенных температур»:

1 – образец. Двухсторонняя бахтармяная спилка толщиной 1.7 мм, полуфабрикат хромового дубления без обработки реагентами, полученная из шкуры крупного рогатого скота в кожевенном предприятии г. Джизак.

2 – образец. Готовая гладкая кожа хромового дубления толщиной 1.8 мм, лицевая поверхность прошла полную обработку наполняющими, жирующими и красящими реагентами.

Для приготовления огнезащитной композиции получали гидролизат коллагена и 1 %-ный раствор полиакриламида. Для приготовления гидролизата коллагена использованы кожевенные отходы, полученные на стадиях первичной обработки шкур, до применения дубильных веществ. Кожаные отходы измельчали до 10 – 15 мм в длину. 30 г измельчённых отходов заливали 50 мл 2 %-ного раствора NaOH и выдерживали 12 ч для набухания. После набухания проводили термообработку при 50 °C в течение 5 часов до образования однородного раствора. Полученный раствор фильтровали через сито с размером ячеек 0,05 мм и нейтрализовали концентрированной уксусной кислотой до pH 6,5 ± 0,2. Для приготовления раствора полиакриламида 1 г полимера растворяли в 99 мл дистиллированной воды при перемешивании со скоростью 300 об/мин в течение 3 ч. Огнезащитную композицию готовили смешением 40 мл гидролизата коллагена, 40 мл раствора полиакриламида, 5 г борной кислоты и 10 г мочевины. Объём смеси доводили дистиллированной водой до 200 мл и перемешивали до получения однородного состава, который использовали для обработки кожевенного материала. Для проведения огнезащитной обработки из каждого образца вырезали полосы размером 20 × 8 см и погружали в подготовленную композицию на 6 часов, периодически переворачивая для обеспечения

равномерной пропитки. Затем образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу при температуре 160 °C в течение 3 минут. Прирост массы после пропитки композицией и последующей термообработки определяли на трёх независимых образцах каждого материала. Он составлял приблизительно 15 % для спилка и 18 % для готовой кожи относительно исходной массы.

Химические реагенты были приобретены у предприятий АО «Navoiyazot» в Республике Узбекистан, “Rouyangmoer” в Китае, «Besiktas/Istanbul» и PulcraChemical в Турции.

Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

Морфологию поверхности и элементный состав исходных и обработанных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе ZeissEvo 15 (Германия), оснащённом системой энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа Bruker EDS.

Рентгеновская дифракция (XRD)

Исследования методом рентгеновской дифракции (XRD) проводили на дифрактометре XRD Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с использованием монохроматического излучения CuKα, выделенного никелевым фильтром, с длиной волны λ = 1,5418 Å, при напряжении 40 кВ и силе тока 15 мА. Образцы исследовали в порошкообразном состоянии. Дифракционный спектр регистрировали в диапазоне 2θ = 2–70°. Обработку экспериментальных дифракционных данных, деконволюцию пиков, их описание с использованием индексов Миллера, определение формы пиков и выделение аморфной составляющей проводили с помощью программного обеспечения SmartLab Studio II. Для уточнения структуры методом Ритвельда использовали функцию псевдо-Войта (pseudo-Voigt). Эксперимент проводили в режиме отражения Брэгга–Брентано (Bragg–Brentano) с использованием фиксированных щелей с углом 1,25°.

3 Результаты и обсуждение

3.1 SEM

Литературные данные свидетельствуют, что огнезащитная обработка может изменять морфологию коллагеновых волокон, межволоконное пространство и структурную организацию натуральной кожи. Однако комплексное сопоставление СЭМ и рентгенографических характеристик необработанной и огнезащитно-модифицированной кожи изучено недостаточно. Поэтому совместное применение СЭМ и рентгенографического анализа является перспективным для оценки структурных изменений кожи и установления взаимосвязи между её морфологией и огнезащитными свойствами. На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения поверхности исследуемых образцов спилок необработанной и обработанной с огнезащитной обработкой.

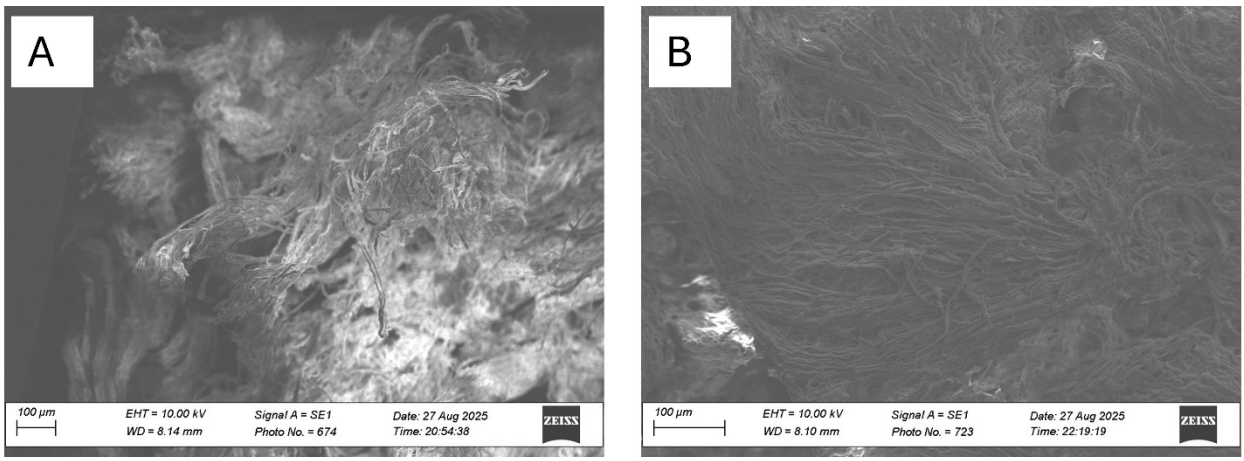


Рисунок 1. СЭМ-изображения лицевой поверхности исследуемых образцов спилок без (А) и с (В) огнезащитной обработкой

СЭМ-анализ показал существенное изменение морфологии спилка после огнезащитной обработки. По рисунку 1 видно, что как в исходном образце, так и в модифицированном образце сохраняется волокнистая структура коллагена. Необработанный образец характеризуется выраженной фибриллярной структурой с хорошо различимыми пучками коллагеновых волокон и межволоконными пространствами. После нанесения огнезащитной композиции структура поверхности становится более однородной и уплотненной, при этом отдельные коллагеновые волокна и межволоконные промежутки выражены менее отчетливо. Вероятно, это связано с равномерным распределением и закреплением компонентов огнезащитной композиции между коллагеновыми волокнами и формированием защитного покрытия на поверхности спилки. Выявленные морфологические изменения указывают на взаимодействие компонентов композиции со структурой коллагеновой матрицы. На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения поверхности исследуемых образцов натуральной кожи необработанной и обработанной огнезащитной композицией.

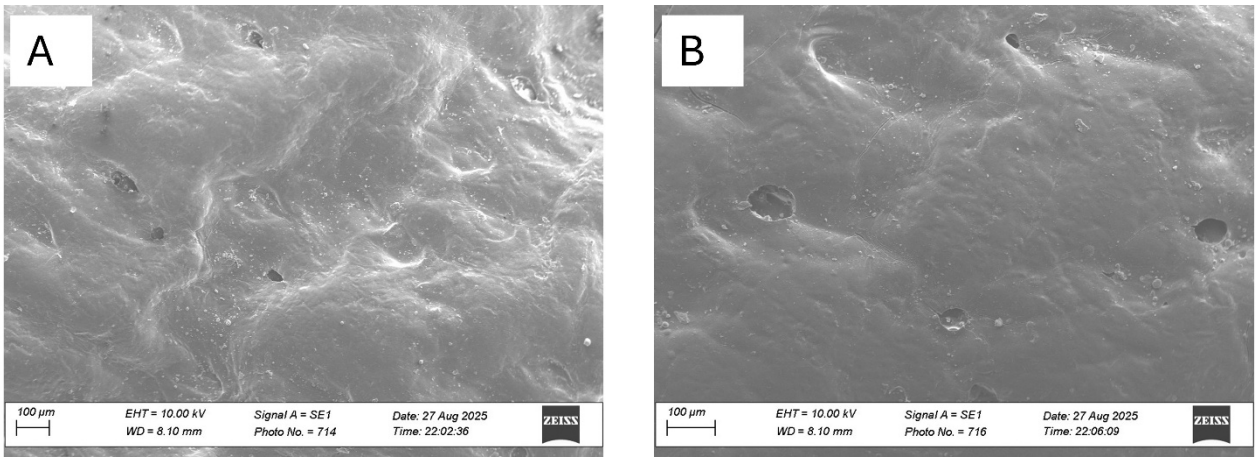


Рисунок 2. СЭМ-изображения лицевой поверхности исследуемых образцов кожи без (А) и с (В) огнезащитной обработкой

Согласно результатам, СЭМ-исследования, необработанная натуральная кожа характеризуется выраженной волокнистой морфологией, сформированной переплетающимися пучками коллагеновых волокон, с наличием отдельных пор и межволоконных пространств. После обработки огнезащитной композицией общая структура коллагеновой матрицы сохраняется, однако морфология поверхности становится

более однородной и уплотненной. Межволоконные пространства и отдельные поверхностные углубления выражены менее отчетливо, что может быть связано с распределением компонентов огнезащитной композиции в межволоконном пространстве и на поверхности коллагеновых волокон. При этом признаков существенного разрушения или деформации волокнистого каркаса не выявлено.

3.2 Рентгенодифракционный анализ

Для оценки структурных изменений коллагеновой матрицы натуральной кожи до и после огнезащитной обработки был проведён рентгенодифракционный анализ (XRD). Сравнение дифрактограмм образцов необработанного и обработанного с огнезащитным композитом позволяет оценить влияние компонентов огнезащитной композиции на структурное состояние коллагеновой матрицы. Дифрактограммы спилка до и после обработки коллагенсодержащей композицией приведены на рисунке 3.

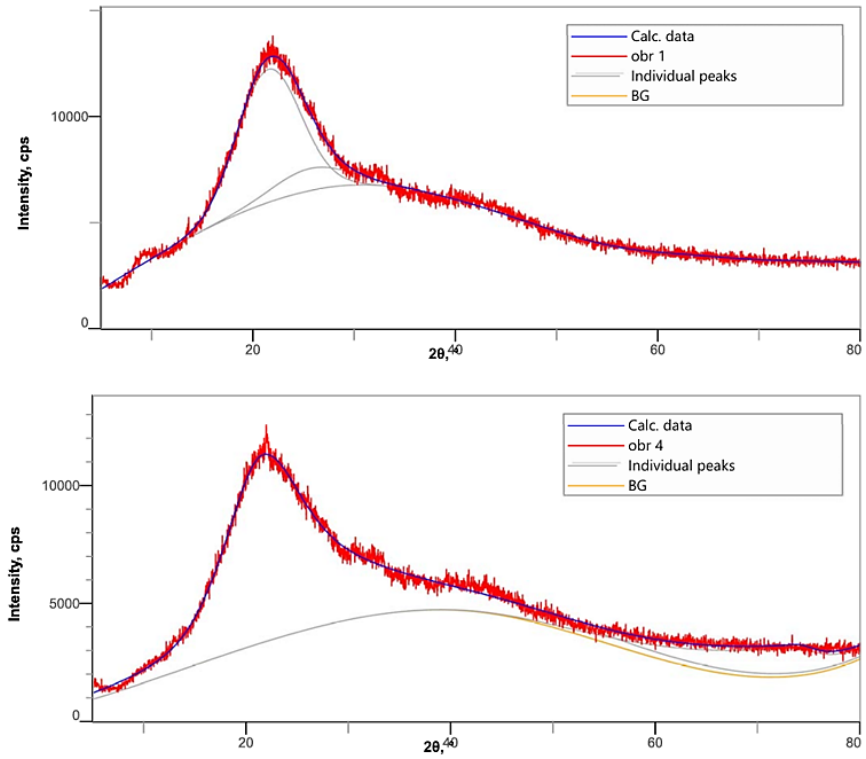


Рисунок 3. Рентгенодифракционный анализ лицевой поверхности исследуемых образцов спилка без (А) и с (В) огнезащитной обработкой

Рентгенодифракционный анализ показал, что исследуемые образцы натуральной кожи характеризуются преимущественно низкоупорядоченной структурой. На дифрактограммах необработанного и обработанного образцов наблюдается широкий диффузный максимум в области 2θ ≈ 21–23°, характерный для коллагеновой матрицы кожи. После огнезащитной обработки положение основного дифракционного максимума существенно не изменяется, однако наблюдается снижение его интенсивности и некоторое расширение дифракционного профиля. При этом новых выраженных кристаллических рефлексов в обработанном образце не выявлено. Полученные результаты свидетельствуют о том, что огнезащитная обработка не приводит к образованию новой высококристаллической фазы, но вызывает изменение локального структурного порядка коллагеновой матрицы, вероятно, вследствие

взаимодействия компонентов огнезащитной композиции с коллагеновыми волокнами. На рисунке 4 представлен рентгенодифракционный анализ поверхности исследуемых образцов натуральной кожи необработанной и обработанной с огнезащитной обработкой.

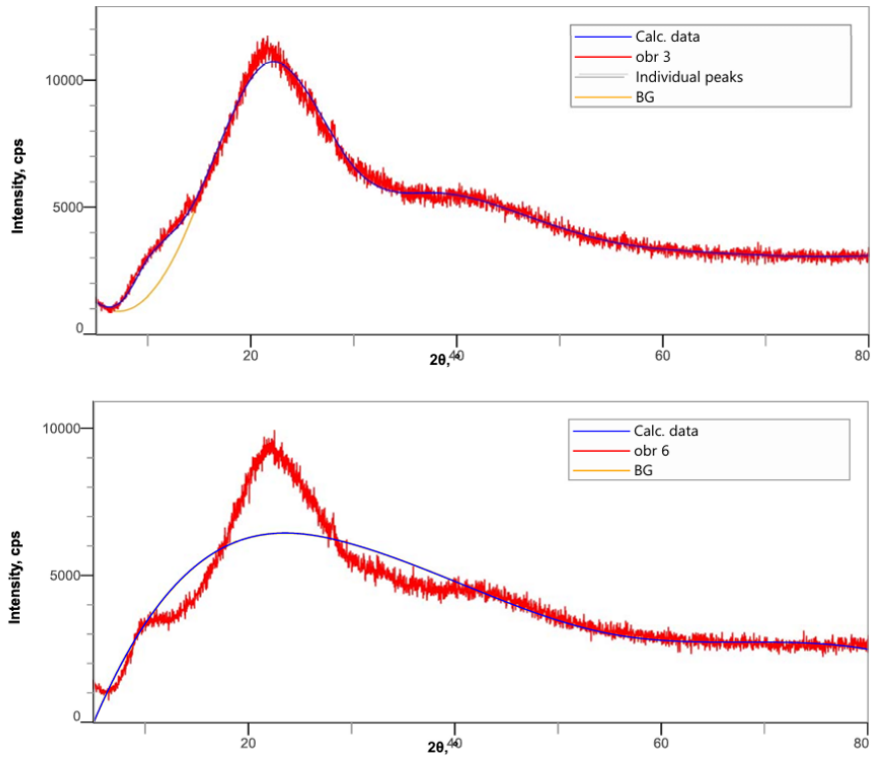


Рисунок 4. Рентгенодифракционный анализ лицевой поверхности исследуемых образцов натуральной кожи без (А) и с (В) огнезащитной обработкой

Рентгеноструктурный анализ показал, что необработанная натуральная кожа характеризуется широким диффузным максимумом в области 2θ ≈ 21–23°, что свидетельствует о преимущественно аморфном состоянии коллагеновой матрицы. После обработки положение основного диффузионного максимума практически сохраняется, однако изменяются его интенсивность и форма. Это указывает на изменение структурной упорядоченности коллагеновых волокон под воздействием огнезащитной композиции. Отсутствие новых выраженных узких дифракционных максимумов свидетельствует о сохранении преимущественно аморфной структуры кожи и отсутствии существенного формирования новых кристаллических фаз. Таким образом, обработка изменяет структурное состояние коллагеновой матрицы, не вызывая её существенной кристаллизации или разрушения.

Заключение

Установлено, что после огнезащитной обработки поверхностьспилка и натуральной кожи становится более однородной и уплотнённой, при этом исходная волокнистая структура коллагена сохраняется. По данным XRD, после обработки положение основного диффузного максимума в области 2θ ≈ 21–23° существенно не изменяется, однако снижаются его интенсивность и степень структурной упорядоченности. Таким образом, огнезащитная обработка модифицирует поверхностное и структурное состояние коллагеновой матрицы без её существенного разрушения.

Список литературы

1. Zhang Y., Buchanan J.K., Holmes G., Mansel B.W., Prabakar S. Collagen structure changes during chrome tanning in propylene carbonate // Journal of Leather Science and Engineering. – 2019. – T. 1. – DOI: 10.1186/s42825-019-0011-y.
2. Buchanan J.K., Zhang Y., Holmes G., Covington A.D., Prabakar S. Role of X-ray Scattering Techniques in Understanding the Collagen Structure of Leather // ChemistrySelect. – 2019. – T. 4, № 48. – P. 14091–14102. – DOI: 10.1002/slct.201902908.
3. Wang L., Lyu B., Gao D., Ren J., Wang Y., Ma J. Organic-inorganic hybrid leather fatliquoring agent with fluidity: Enhanced flame retardancy and physical-mechanical properties for leather collagen fibers // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – T. 308. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.142380.
4. van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis // Chemosphere. – 2012. – T. 88, № 10. – P. 1119–1153. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067.
5. Dogan M., Dogan S.D., Savas L.A., Ozcelik G., Tayfun U. Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials // Composites Part B: Engineering. – 2021. – T. 222. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109088.
6. Mohamed O.A., Abdel-Mohdy F.A. Preparation of flame-retardant leather pretreated with Pyrovatex CP // Journal of Applied Polymer Science. – 2043. – T. 99, № 5. – P. 2039–2043. – DOI: 10.1002/app.22409.
7. Xu W., Li J., Liu F., Jiang Y., Li Z., Li L. Study on the thermal decomposition kinetics and flammability performance of a flame-retardant leather // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – T. 128, № 2. – P. 1107–1116. – DOI: 10.1007/s10973-016-5974-9.
8. Elsayed H., Abd-El-All A.S., El-Masry H.M., Masoud R.A., Mohamed O.A. Novel Waterborne P–N Polyurethane and Its Application in Leather Finishing for Flame-Retardant and Antimicrobial Properties // Fibers and Polymers. – 2026. – T. 27, № 1. – P. 37–67. – DOI: 10.1007/s12221-025-01221-7.
9. Duan B., Wang Q., Wang X., Li Y., Zhang M., Diao S. Flame retardance of leather with flame retardant added in retanning process // Results in Physics. – 2019. – T. 15. – DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102717.
10. Sanchez-Olivares G., Sanchez-Solis A., Calderas F., Medina-Torres L., Manero O., Di Blasio A., Alongi J. Sodium montmorillonite effect on the morphology, thermal, flame retardant and mechanical properties of semi-finished leather // Applied Clay Science. – 2014. – T. 102. – P. 254–260. – DOI: 10.1016/j.clay.2014.10.007.
11. Jiang Y., Li J., Li B., Liu H., Li Z., Li L. Study on a novel multifunctional nanocomposite as flame retardant of leather // Polymer Degradation and Stability. – 2015. – T. 115. – P. 110–116. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.02.018.
12. Sanchez Olivares G., Battig A., Goller S.M., Rockel D., Ramírez González V., Schartel B. Imparting Fire Retardancy and Smoke Suppression to Leather during Tanning Processes // ACS Omega. – 2022. – T. 7, № 48. – P. 44156–44169. – DOI: 10.1021/acsomega.2c05633.

13. An W., Ma J., Xu Q., Zhang H. Nanoarchitectonics of flame retardant leather: Current status and future perspectives // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2023. – T. 165. – DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107327.
14. Lu S., Feng Y., Zhang P., Hong W., Chen Y., Fan H., Yu D., Chen X. Preparation of Flame-Retardant Polyurethane and Its Applications in the Leather Industry // Polymers. – 2021. – T. 13, № 11. – DOI: 10.3390/polym13111730.
15. Kanemoto S.O., Gouthaman S., Venkatesh M., Cheumani Yona A.M., Ndikontar M.K., Suguna Lakshmi M. Thermal stability of phosphorus-based epoxy/clay composites and its effect on flame-retardation properties of leather // Iranian Polymer Journal. – 2022. – T. 31, № 12. – P. 1583–1594. – DOI: 10.1007/s13726-022-01100-5.
16. Bai Z., Wang X., Zheng M., Yue O., Xie L., Zha S., Dong S., Li T., Song Y., Huang M., Liu X. Leather for flexible multifunctional bio-based materials: a review // Journal of Leather Science and Engineering. – 2022. – T. 4. – DOI: 10.1186/s42825-022-00091-6.
17. Wang Y., Zheng M., Liu X., Yue O., Wang X., Jiang H. Advanced collagen nanofibers-based functional bio-composites for high-value utilization of leather: A review // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2021. – T. 6, № 2. – P. 153–166. – DOI: 10.1016/j.jsamd.2021.02.001.
18. Uddin K.M. A., Ago M., Rojas O.J. Hybrid films of chitosan, cellulose nanofibrils and boric acid: Flame retardancy, optical and thermo-mechanical properties // Carbohydrate Polymers. – 2017. – T. 177. – P. 13–21. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.116.
19. Nam S., Condon B.D., White R.H., Zhao Q., Yao F., Cintrón M.S. Effect of urea additive on the thermal decomposition kinetics of flame retardant greige cotton nonwoven fabric // Polymer Degradation and Stability. – 2012. – T. 97, № 5. – P. 738–746. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.02.008.
20. Хакимова М.Ш., Рафиков А.С., Исламова Д.А., Кадыров Ш.У., Мирзаев Н.Б. Огнезащитная обработка кожаных материалов азот и бор содержащей композицией. Международная научно-техническая конференция «Инновации в текстиле, одежде, обуви (ICTAI-2025)». Витебск, 18–19 ноября 2025 г.– С. 209–215.

References

1. Zhang Y., Buchanan J.K., Holmes G., Mansel B.W., Prabakar S. Collagen structure changes during chrome tanning in propylene carbonate // Journal of Leather Science and Engineering. – 2019. – Vol. 1. – DOI: 10.1186/s42825-019-0011-y.
2. Buchanan J.K., Zhang Y., Holmes G., Covington A.D., Prabakar S. Role of X-ray Scattering Techniques in Understanding the Collagen Structure of Leather // ChemistrySelect. – 2019. – Vol. 4, No. 48. – P. 14091–14102. – DOI: 10.1002/slct.201902908.
3. Wang L., Lyu B., Gao D., Ren J., Wang Y., Ma J. Organic-inorganic hybrid leather fatliquoring agent with fluidity: Enhanced flame retardancy and physical-mechanical properties for leather collagen fibers // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – Vol. 308. – Art. 142380. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.142380.

4. van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis // Chemosphere. – 2012. – Vol. 88, No. 10. – P. 1119–1153. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067.
5. Dogan M., Dogan S.D., Savas L.A., Ozcelik G., Tayfun U. Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials // Composites Part B: Engineering. – 2021. – Vol. 222. – Art. 109088. – DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109088.
6. Mohamed O.A., Abdel-Mohdy F.A. Preparation of flame-retardant leather pretreated with Pyrovatex CP // Journal of Applied Polymer Science. – 2043. – Vol. 99, No. 5. – P. 2039–2043. – DOI: 10.1002/app.22409.
7. Xu W., Li J., Liu F., Jiang Y., Li Z., Li L. Study on the thermal decomposition kinetics and flammability performance of a flame-retardant leather // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 128, No. 2. – P. 1107–1116. – DOI: 10.1007/s10973-016-5974-9.
8. Elsayed H., Abd-El-All A.S., El-Masry H.M., Masoud R.A., Mohamed O.A. Novel Waterborne P–N Polyurethane and Its Application in Leather Finishing for Flame-Retardant and Antimicrobial Properties // Fibers and Polymers. – 2026. – Vol. 27, No. 1. – P. 37–67. – DOI: 10.1007/s12221-025-01221-7.
9. Duan B., Wang Q., Wang X., Li Y., Zhang M., Diao S. Flame retardance of leather with flame retardant added in retanning process // Results in Physics. – 2019. – Vol. 15. – Art. 102717. – DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102717.
10. Sanchez-Olivares G., Sanchez-Solis A., Calderas F., Medina-Torres L., Manero O., Di Blasio A., Alongi J. Sodium montmorillonite effect on the morphology, thermal, flame retardant and mechanical properties of semi-finished leather // Applied Clay Science. – 2014. – Vol. 102. – P. 254–260. – DOI: 10.1016/j.clay.2014.10.007.
11. Jiang Y., Li J., Li B., Liu H., Li Z., Li L. Study on a novel multifunctional nanocomposite as flame retardant of leather // Polymer Degradation and Stability. – 2015. – Vol. 115. – P. 110–116. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.02.018.
12. Sanchez Olivares G., Battig A., Goller S.M., Rockel D., Ramírez González V., Schartel B. Imparting Fire Retardancy and Smoke Suppression to Leather during Tanning Processes // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7, No. 48. – P. 44156–44169. – DOI: 10.1021/acsomega.2c05633.
13. An W., Ma J., Xu Q., Zhang H. Nanoarchitectonics of flame retardant leather: Current status and future perspectives // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2023. – Vol. 165. – Art. 107327. – DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107327.
14. Lu S., Feng Y., Zhang P., Hong W., Chen Y., Fan H., Yu D., Chen X. Preparation of Flame-Retardant Polyurethane and Its Applications in the Leather Industry // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 11. – Art. 1730. – DOI: 10.3390/polym13111730.
15. Kanemoto S.O., Gouthaman S., Venkatesh M., Cheumani Yona A.M., Ndikontar M.K., Suguna Lakshmi M. Thermal stability of phosphorus-based epoxy/clay composites and its effect on flame-retardation properties of leather // Iranian Polymer Journal. – 2022. – Vol. 31, No. 12. – P. 1583–1594. – DOI: 10.1007/s13726-022-01100-5.

16. Bai Z., Wang X., Zheng M., Yue O., Xie L., Zha S., Dong S., Li T., Song Y., Huang M., Liu X. Leather for flexible multifunctional bio-based materials: a review // Journal of Leather Science and Engineering. – 2022. – Vol. 4. – DOI: 10.1186/s42825-022-00091-6.
17. Wang Y., Zheng M., Liu X., Yue O., Wang X., Jiang H. Advanced collagen nanofibers-based functional bio-composites for high-value utilization of leather: A review // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2021. – Vol. 6, No. 2. – P. 153–166. – DOI: 10.1016/j.jsamd.2021.02.001.
18. Uddin K.M. A., Ago M., Rojas O.J. Hybrid films of chitosan, cellulose nanofibrils and boric acid: Flame retardancy, optical and thermo-mechanical properties // Carbohydrate Polymers. – 2017. – Vol. 177. – P. 13–21. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.116.
19. Nam S., Condon B.D., White R.H., Zhao Q., Yao F., Cintrón M.S. Effect of urea additive on the thermal decomposition kinetics of flame retardant greige cotton nonwoven fabric // Polymer Degradation and Stability. – 2012. – Vol. 97, No. 5. – P. 738–746. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.02.008.
20. Khakimova M.Sh., Rafikov A.S., Islamova D.A., Kadyrov Sh.U., Mirzaev N.B. [Fire-retardant treatment of leather materials with a nitrogen- and boron-containing composition // International Scientific and Technical Conference “Innovations in Textile, Clothing, Footwear (ICTAI. – 2025. – P. 209–215. (In Russ.).

Статья поступила в редакцию: 06.10.2026
Статья принята к публикации: 23.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 678.674+541.183.2

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23610

Исследование оптимальных параметров получения ионообменного материала на основе полиэтилентерефталата, модифицированного полиэтиленимином

Исмаилов Ровшан Исраилович
д-р хим. наук, проф.
Ташкентский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: r.i.ismailov1972@gmail.com

Буриева Гулбиби Тожибой кизи
соискатель
Ташкентский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Investigation of optimal parameters for producing an ion-exchange material based on polyethylene terephthalate modified with polyethyleneimine

Ismailov Rovshan Israilovich
doctor of Chemical Sciences, Professor
Tashkent State Technical University
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Burieva Gulbibi Tozhiboy kizi
postgraduate, Researcher
Tashkent State Technical University
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

В работе исследованы закономерности получения ионообменного материала на основе полиэтилентерефталата, химически модифицированного полиэтиленимином. Рассмотрено влияние температуры, концентрации полиэтиленимина и продолжительности процесса модификации на статическую обменную ёмкость получаемого ионита. Модификацию полиэтилентерефталата проводили при температурах 50, 70, 80, 90 и 100 °C. Установлено, что повышение температуры сопровождается увеличением статической обменной ёмкости материала: от 1,2 до 4,6 мг-экв/г. Исследовано влияние концентрации полиэтиленимина в диапазоне 20–100 %. Максимальное значение обменной ёмкости 4,6 мг-экв/г получено при

Библиографическое описание: Исмаилов Р.И., Буриева Г.Т. кизи Исследование оптимальных параметров получения ионообменного материала на основе полиэтилентерефталата, модифицированного полиэтиленимином // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23610

концентрации полиэтиленимина 80 %. Изучено влияние продолжительности процесса модификации в интервале от 2 до 18 ч. Показано, что увеличение продолжительности реакции до 12 ч приводит к росту обменной ёмкости, после чего дальнейшее увеличение времени практически не изменяет данный показатель. На основании совокупности полученных результатов установлены оптимальные параметры процесса: температура 100 °C, концентрация полиэтиленимина 80 % и продолжительность модификации 12 ч. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности химической модификации полиэтилентерефталата с полиэтиленимином для получения полимерных ионообменных материалов.

Abstract

This study investigates the principles of producing an ion-exchange material based on polyethylene terephthalate chemically modified with polyethyleneimine. The effects of temperature, polyethyleneimine concentration, and modification duration on the static exchange capacity of the resulting ion exchanger were examined. The modification of polyethylene terephthalate was carried out at temperatures of 50, 70, 80, 90, and 100°C. It was found that increasing the temperature leads to an increase in the material's static exchange capacity, ranging from 1.2 to 4.6 meq/g. The influence of polyethyleneimine concentration was investigated within the 20–100 % range; a maximum exchange capacity of 4.6 meq/g was achieved at a concentration of 80 %. The effect of modification duration was studied over an interval of 2 to 18 hours. It was shown that extending the reaction time up to 12 hours increases the exchange capacity, whereas further increases in time result in virtually no change to this parameter. Based on the collective results, the optimal process parameters were determined to be a temperature of 100°C, a polyethyleneimine concentration of 80 %, and a modification duration of 12 hours. The findings demonstrate the potential of chemically modifying polyethylene terephthalate with polyethyleneimine for the production of polymeric ion-exchange materials.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полиэтиленимин, ионит, химическая модификация, статическая обменная ёмкость, кинетика модификации, полимерные материалы.

Keywords: polyethylene terephthalate, polyethyleneimine, ion exchanger, chemical modification, static exchange capacity, modification kinetics, polymeric materials.

Введение

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) относится к числу широко применяемых полиэфирных полимеров и используется при производстве полимерной тары, волокон, плёнок и других изделий. Высокая механическая прочность, химическая устойчивость и технологичность обусловливают широкое применение данного материала. Вместе с тем интенсивное использование ПЭТ приводит к накоплению значительных объёмов полимерных отходов, что определяет необходимость разработки эффективных методов их вторичной переработки и дальнейшего функционального использования.

Одним из перспективных направлений переработки полимерных отходов является их химическая модификация с целью придания исходному материалу новых функциональных свойств. В частности, введение в структуру полимера функциональных групп, способных участвовать в ионном обмене и комплексообразовании, позволяет получать материалы, применимые в процессах очистки и разделения различных водных систем [4; 2; 6; 14; 18–20].

Структура ПЭТ содержит сложноэфирные функциональные группы, которые могут участвовать в реакциях химической функционализации. Использование аминсодержащих соединений в качестве модифицирующих агентов представляет интерес вследствие возможности введения в полимерную матрицу азотсодержащих функциональных групп.

Полиэтиленимин (ПЭИ) является полимерным амином, содержащим большое количество первичных и вторичных аминогрупп. Наличие таких функциональных центров может обеспечивать взаимодействие модифицированного материала с различными ионами за счёт электростатического взаимодействия, ионного обмена и комплексообразования. Поэтому модификация ПЭТ с ПЭИ может рассматриваться как один из способов получения функционального полимерного материала с ионообменными свойствами [1; 5; 7; 8; 11; 15–17].

Получение ионообменных материалов на основе полимерных отходов имеет также экологическую значимость, поскольку позволяет одновременно расширить сырьевую базу для производства сорбционных материалов и снизить количество полимерных отходов, поступающих в окружающую среду.

Ранее были опубликованы исследования, посвящённые получению ионообменных материалов на основе различных полимерных соединений и их применению для очистки сточных вод и извлечения металлических ионов [3; 9; 10; 12; 13]. Вместе с тем получение функционального ионообменного материала на основе ПЭТ с использованием полиэтиленимина требует определения оптимальных технологических параметров процесса модификации.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса химической модификации полиэтилентерефталата полиэтиленимином и установление оптимальных значений температуры, концентрации модифицирующего агента и продолжительности реакции по величине статической обменной ёмкости получаемого ионита.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного полимерного материала использовали полиэтилентерефталат (гранулят из вторичных отходов), а в качестве модифицирующего агента — полиэтиленимин (branched PEI).

Для обеспечения высокой точности и воспроизводимости эксперимента использовались следующие приборы и лабораторное оборудование:

• Термостат жидкостный лабораторный (циркуляционный термостат LOIP LB-80, класс точности ±0,1 °C) — для поддержания заданной температуры реакционной смеси.

• Магнитная мешалка с подогревом (IKA C-MAG HS 7, точность поддержания температуры ±5 °C, скорость перемешивания 100–1500 об/мин) — для интенсивного перемешивания суспензии.

• Мерная посуда (мерные колбы класса точности А по ГОСТ 1770-74, пипетки и бюретки 2-го класса точности с делениями) — для отбора аликвот и приготовления растворов реагентов.

• Титровальное оборудование (автоматический титратор или комплект для ручного титрования с микробюреткой вместимостью 25 мл, класс точности 0,1) — для проведения кислотно-основного титрования.

Основным критерием эффективности проведённой модификации являлась статическая обменная ёмкость (СОЕ) полученного анионита. Определение СОЕ проводили в соответствии с ГОСТ 20255.1–89 «Иониты. Методы определения статической обменной ёмкости».

Для определения статической обменной ёмкости точную навеску ионита массой 1,0 г (взвешенную на аналитических весах с погрешностью до 0,0001 г) помещали в плоскодонную коническую колбу вместимостью 250 мл. К образцу добавляли 200 мл 0,1 н раствора HCl. Суспензию выдерживали в течение 24 ч с периодическим перемешиванием.

После завершения процесса ионит отделяли фильтрованием через бумажный фильтр «белая лента». Из полученного фильтрата отбирали пипеткой аликвоту объёмом 25 мл и титровали 0,1 н раствором NaOH в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски.

Статическую обменную ёмкость (СОЕ, мг-экв/г) рассчитывали по формуле в соответствии с ГОСТ 20255.1–89:

$$\text{СОЕ} = \frac{(V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot V_{\text{общ}}}{m \cdot V_{\text{алик}}}$$

где:

V_1 — объем 0,1 н раствора HCl, взятого для взаимодействия с ионитом, мл;

K_1 — поправочный коэффициент к нормальности 0,1 н раствора HCl;

V_2 — объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованного на титрование избытка кислоты в аликвоте, мл;

K_2 — поправочный коэффициент к нормальности 0,1 н раствора NaOH;

$V_{\text{общ}}$ — общий объем фильтрата после отделения ионита, мл;

$V_{\text{алик}}$ — объем аликвоты фильтрата, взятой для титрования, мл;

m — масса навески воздушно-сухого ионита, г.

Исследование влияния температуры проводили при 50, 70, 80, 90 и 100 °С. Продолжительность модификации при изучении влияния температуры составляла 12 ч (при мольном соотношении ПЭТ: ПЭИ = 1: 2).

Для определения влияния концентрации полиэтиленимина использовали растворы с концентрацией 20, 40, 60, 80 и 100 %. Продолжительность процесса составляла 12 ч.

Влияние продолжительности модификации исследовали при температуре 100 °С и концентрации ПЭИ 80 %. Продолжительность реакции изменяли от 2 до 18 ч.

Основным критерием эффективности проведённой модификации являлась статическая обменная ёмкость (СОЕ) полученного анионита. Определение СОЕ проводили в соответствии с ГОСТ 20255.1 – 89 «Иониты. Методы определения статической обменной ёмкости».

Для определения статической обменной ёмкости навеску ионита массой 1,0 г помещали в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл. К образцу добавляли 200 мл 0,1 н раствора HCl. Суспензию выдерживали в течение 24 ч с периодическим перемешиванием.

$$СОЕ = \frac{(200 \cdot К_1 - 200 / 25 \cdot а \cdot К_2) \cdot 0{,}00365 \cdot 1000}{36{,}5 \cdot g} = \frac{200 \cdot К_1 - 8 \cdot а \cdot К_2}{10 \cdot g}$$

где, а- объем 0,1н NaOH, израсходованного при титровании, мл;

$К_1$- поправка на нормальность 0,1н HCI;

$К_2$- поправка на нормальность 0,1н NaOH;

0,0036- титр 0,1н HCI;

36,5- молекулярная масса HCI;

g- навеска анионита, г.

После завершения процесса ионит отделяли фильтрованием. Из полученного фильтрата отбирали аликвоту объёмом 25 мл и титровали 0,1 н раствором NaOH в присутствии смешанного индикатора.

Статическую обменную ёмкость определяли по результатам титриметрического анализа. В исходном варианте статьи приведена формула расчёта СОЕ, однако сама формула в представленном материале отсутствует; поэтому для окончательной журнальной версии её необходимо вставить в соответствии с использованной методикой и ГОСТ 20255.1 – 89.

Исследование влияния температуры проводили при 50, 70, 80, 90 и 100 °С. Продолжительность модификации при изучении влияния температуры составляла 12 ч.

Для определения влияния концентрации полиэтиленимина использовали растворы с концентрацией 20, 40, 60, 80 и 100 %. Продолжительность процесса составляла 12 ч.

Влияние продолжительности модификации исследовали при температуре 100 °С и концентрации ПЭИ 80 %. Продолжительность реакции изменяли от 2 до 18 ч.

Результаты и их обсуждение

Влияние температуры на статическую обменную ёмкость

Одним из основных факторов, определяющих эффективность химической модификации полимерного материала, является температура проведения реакции.

В исследуемом диапазоне температур увеличение температуры приводило к повышению статической обменной ёмкости полученного ионита. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние температуры на статическую обменную ёмкость ионита

Температура °(	**50**	**70**	**80**	**90**	**100**
СОЕ	1,2	2,9	3,8	4,4	4,6

Как видно из таблицы 1, при повышении температуры от 50 до 100 °С величина СОЕ увеличивается с 1,2 до 4,6 мг-экв/г. Наиболее существенный рост показателя наблюдается в интервале 50–90 °С.

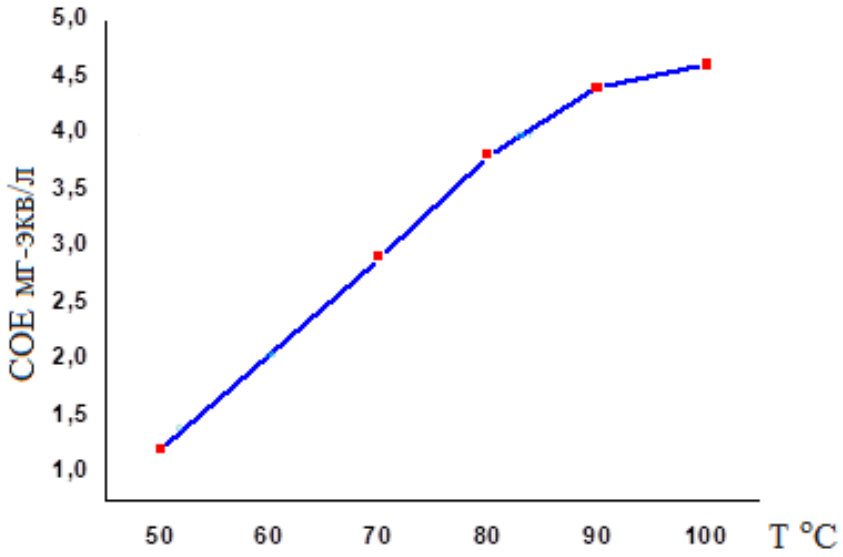


Рисунок 1. Влияние температуры на статическую обменную ёмкость ионита при модификации ПЭТ полиэтиленимином

При температуре 90 °С величина СОЕ составляет 4,4 мг-экв/г, тогда как при 100 °С достигает 4,6 мг-экв/г. Таким образом, дальнейшее повышение температуры до 100 °С приводит к относительно небольшому дополнительному увеличению обменной ёмкости.

Полученные результаты позволяют принять температуру **100 °С** в качестве оптимальной для последующих исследований влияния концентрации ПЭИ и продолжительности процесса.

Следует отметить, что в исходном материале для рисунка 1 указано мольное соотношение ПЭТ: ПЭИ = 1: 2.

Влияние концентрации полиэтиленимина

Следующим этапом исследования являлось установление зависимости статической обменной ёмкости от концентрации полиэтиленимина.

Эксперименты проводили при температуре 100 °С в течение 12 ч. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние концентрации ПЭИ на статическую обменную ёмкость ионита

СОЕ	**1,4**	**2,2**	**3,1**	**4,6**	**4,3**
С% ПЭИ	20	40	60	80	100

Из представленных данных следует, что при увеличении концентрации ПЭИ от 20 до 80 % величина статической обменной ёмкости возрастает от 1,4 до 4,6 мг-экв/г.

Максимальное значение СОЕ — 4,6 мг-экв/г — получено при концентрации ПЭИ 80 %. При дальнейшем увеличении концентрации до 100 % наблюдается некоторое снижение показателя до 4,3 мг-экв/г.

Таким образом, увеличение концентрации полиэтиленимина способствует повышению степени функционализации ПЭТ до определённого значения. При концентрации 80 % достигается максимальная величина исследуемого показателя. Дальнейшее увеличение концентрации модифицирующего агента не приводит к дополнительному росту обменной ёмкости.

Следовательно, концентрацию ПЭИ **80 %** можно принять в качестве оптимальной для исследуемого процесса.

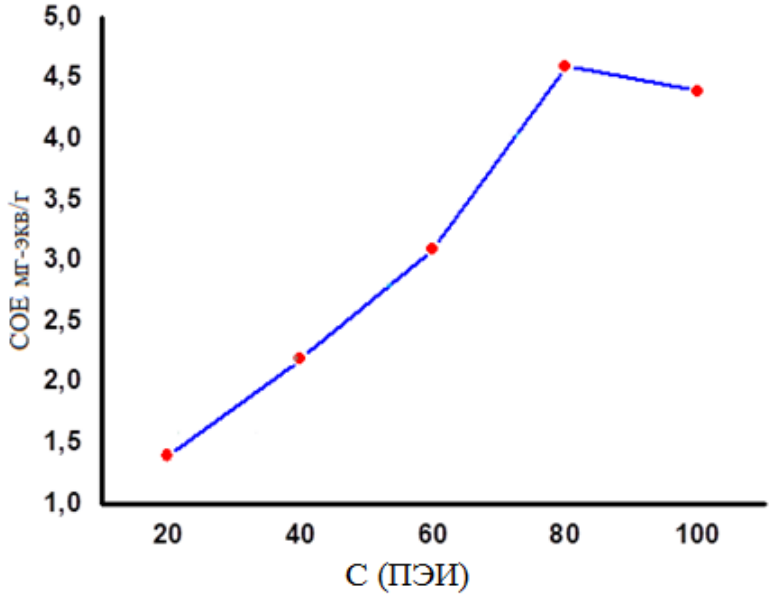


Рисунок 2. Зависимость статической обменной ёмкости ионита от концентрации полиэтиленимина при продолжительности модификации 12 ч

Влияние продолжительности модификации

Для определения оптимальной продолжительности процесса исследовали изменение статической обменной ёмкости во времени.

Эксперименты проводили при температуре 100 °С и концентрации ПЭИ 80 %. Продолжительность реакции составляла 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 18 ч.

Таблица 3. Влияние продолжительности модификации на статическую обменную ёмкость

СОЕ	0,8	1,3	2,8	3,7	4,4	4,6	4,6
t (час)	2	4	6	8	10	12	18

Полученные результаты показывают, что увеличение продолжительности модификации сопровождается закономерным повышением статической обменной ёмкости до 12 ч.

На начальном этапе процесса СОЕ увеличивается относительно быстро: при продолжительности 2 ч её значение составляет 0,8 мг-экв/г, а при 8 ч — уже 3,7 мг-экв/г. При увеличении продолжительности процесса до 10 ч величина СОЕ достигает 4,4 мг-экв/г.

Максимальное значение 4,6 мг-экв/г достигается после 12 ч проведения реакции. При дальнейшем увеличении продолжительности до 18 ч величина СОЕ практически не изменяется и сохраняется на уровне 4,6 мг-экв/г.

Это свидетельствует о достижении практически установившегося состояния процесса по исследуемому показателю. Дополнительное увеличение продолжительности реакции свыше 12 ч не обеспечивает повышения статической обменной ёмкости.

Таким образом, продолжительность **12 ч** является рациональным временем проведения модификации ПЭТ полиэтиленимином.

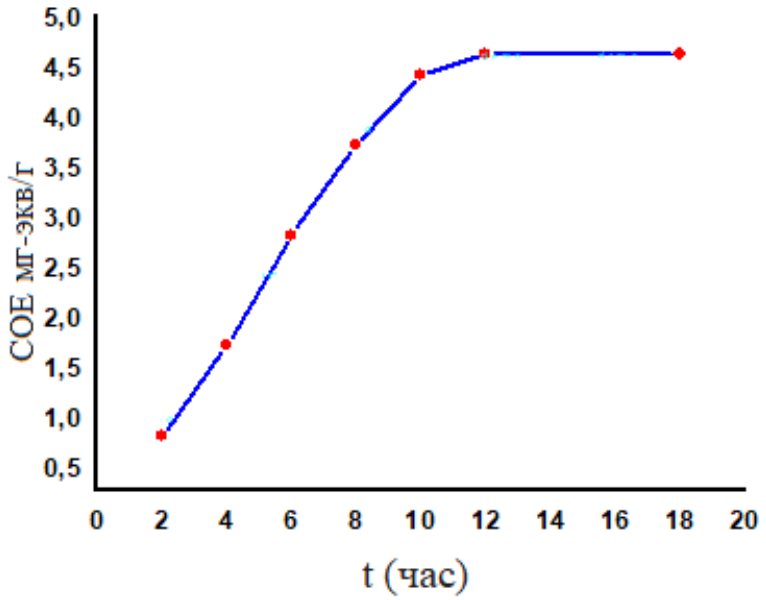


Рисунок 3. Зависимость статической обменной ёмкости ионита от продолжительности модификации при 100 °С и концентрации ПЭИ 80 %

Оптимальные параметры получения ионита

На основании проведённых исследований установлено влияние трёх основных технологических параметров — температуры, концентрации полиэтиленимина и продолжительности реакции — на статическую обменную ёмкость модифицированного ПЭТ.

При увеличении температуры от 50 до 100 °С СОЕ возрастает от 1,2 до 4,6 мг-экв/г. Повышение концентрации ПЭИ от 20 до 80 % сопровождается увеличением СОЕ от 1,4 до 4,6 мг-экв/г. Дальнейшее повышение концентрации до 100 % приводит к снижению показателя до 4,3 мг-экв/г.

Изучение продолжительности процесса показало, что СОЕ возрастает до 12 ч, после чего практически не изменяется. Поэтому дальнейшее увеличение времени реакции экономически и технологически нецелесообразно с точки зрения повышения обменной ёмкости.

Совокупность экспериментальных данных позволяет определить следующие оптимальные условия получения исследуемого ионообменного материала:

- температура модификации — **100 °C**;
- концентрация ПЭИ — **80 %**;
- продолжительность процесса — **12 ч**;
- максимальная статическая обменная ёмкость — **4,6 мг-экв/г**.

Заключение

В результате проведённых исследований изучена химическая модификация полиэтилентерефталата полиэтиленимином с целью получения функционального анионообменного материала.

Установлено, что температура является существенным фактором, влияющим на величину статической обменной ёмкости. При повышении температуры от 50 до 100 °C СОЕ увеличивается с 1,2 до 4,6 мг-экв/г.

Исследовано влияние концентрации полиэтиленимина. Максимальная статическая обменная ёмкость 4,6 мг-экв/г достигается при концентрации ПЭИ 80 %. При дальнейшем увеличении концентрации до 100 % наблюдается некоторое снижение СОЕ до 4,3 мг-экв/г.

Изучение кинетики процесса показало, что увеличение продолжительности модификации до 12 ч приводит к росту статической обменной ёмкости. При дальнейшем увеличении продолжительности до 18 ч существенного изменения показателя не наблюдается.

На основании полученных результатов определены оптимальные параметры модификации ПЭТ полиэтиленимином: температура 100 °C, концентрация ПЭИ 80 % и продолжительность процесса 12 ч. В указанных условиях статическая обменная ёмкость полученного материала составляет 4,6 мг-экв/г.

Полученные результаты подтверждают возможность использования химически модифицированного ПЭТ в качестве основы для получения полимерных ионообменных материалов и могут представлять интерес для дальнейших исследований в области сорбционной очистки водных систем.

Список литературы

1. Денисов А.Г. О роли и месте мембранных технологий на мировом и российском рынке водоподготовки и очистки сточных вод // Инновации и инвестиции. – 2016. – № 8. – С. 97–100.
2. Исмаилов А.И., Мирзаев У.М., Исмаилов Р.И. Ионообменные смолы на основе эпибромгидрина с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом // Материалы Республ. научно-техн. конф. «Перспективы развития композиционных и нанокомпозиционных материалов», Ташкент. – 2016. – С. 285–287.
3. Исмаилов А.И., Мухамедгалиев Б.А., Исмаилов Р.И., Абдукодиров Ф.Б., Хасанов О.Х. Ионит из отходов для извлечения ионов драгоценных металлов // Патент на изобретение РУз. IAP 06580. – 2021.

4. Исмаилов Р.И., Аскаров М.А. Ионообменные смолы трехмерной структуры на основе поли- β-метакрилоилэтилди-метилизопропилилокси-аммоний хлорида // Композиционные материалы. – 2012. – № 1. – С. 6–10.
5. Исмаилов Р.И., Хайдаров И.Н. Ионообменные смолы на основе полимерных катионных поверхностно-активных веществ для очистки сточных вод // Technical science and innovation, Tashkent. – 2019. – № 1. – С. 141–146.
6. Котомкин Р.А., Гвоздков Е.Л. Химическая модификация атактического полипропилена // XVII Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва. – 2016. – С. 546–547.
7. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров // Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2010.
8. Хасанов О.Х., Хайдаров И.Н., Исмаилов Р.И. Исследование оптимальных параметров получения нового анионита на основе хлорированного полипропилена // Universum: химия и биология. – 2022. – № 4 (90). – С. 64–69.
9. Хасанов О.Х., Абдуллаев Х.А., Исмаилов Р.И. Исследование кинетических свойств ионита на основе полипропилена // Междун. научно-практич. on-line конф. «Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук», Ташкент, 20–21 ноябрь. – 2020. – С. 423–426.
10. Хасанов О.Х., Джалилов Ш.С., Исмаилов Р.И. Иониты на основе полимерных катионных поверхностно-активных веществ для очистки сточных вод // Междун.научно-техн. on-line конф. “Проблемы и перспективы инновационной техники и технологий в сфере охраны окружающей среды”, Ташкент, 18 сентябрь. – 2020. – С. 344–348.
11. Хасанов О.Х., Джалилов Ш.С., Исмаилов Р.И. Хасанов О.Х., Джалилов Ш.С., Исмаилов Р.И. Исследование морфологических свойств анионита на основе хлорированного полипропилена // Universum: химияи биология: электрон. научн. журн. – 2022. – № 6 (96). – С. 53–55.
12. Хасанов О.Х., Хайдаров И.Н. Исмаилов Р.И. Извлечение ионов двухвалентных металлов на основе ионитов из сточных вод // Сборник тезисов Международной научно-технической конференции “Инновационные технологии в обеспечении качества и безопасности химических и пищевых продуктов”. Ташкент. 24–25 сентября 2021. – 2021. – С. 206–207.
13. Хасанов О.Х., Хибибуллаев С.Ш., Исмаилов Р.И. Исследование хлорирование полипропилена синтезировать иониты для очистки сточных вод // Республиканская научно-техническая конференция «Роль науки и образования в модернизации предприятий нефтегазовой отрасли». – 2021. – С. 397–398.
14. Cui W., Kerres J., Eigenberger G. Sep Purif Technol. – 1998. – Vol. 14. – P. 145.
15. Ennan A., Dlubovskii R., Khoma R. Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning // Ukrainian Chemistry Journal. – 2021. – Т. 87, № 7. – P. 3–24. – DOI: 10.33609/2708-129X.87.07.2021.3–24.
16. Li L., Wang Y.X.J. // Membr Sci. – 2005. – Т. 262.

17. Min Zhanga, Jinling Liua, Yiguang Wang, Linan Anc. Michael D. Guiver,d,e and Nanwen Li Highly Stable Anion Exchange Membranes Based on Quaternized // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – P. 2–14.
18. Tonhwen X., Weihua Y. J Membr Sci. – 2001. – Vol. 190. – P. 159.
19. Varcoe J.R., Slade R.C., Yee E.H., Poynoton S.D., Driscoll D.J., Apperley D.C. Chem Mater 2007. – Vol. 19. – Art. 2686.
20. Yu E.H., Scott K. J Power Soureces 2004. – Vol. 137. – P. 248.

References

1. Denisov A.G. [On the role and place of membrane technologies in the global and Russian water treatment and wastewater treatment market] // Innovatsii i investitsii. – 2016. – No. 8. (In Russ.).
2. Ismailov R.I., Askarov M.A. [Ion-exchange resins of three-dimensional structure based on poly-β-methacryloylethyl dimethylisopropyloxyammonium chloride] // Kompozitsionnye materialy. – 2012. – No. 1. (In Russ.).
3. Ismailov A.I., Mirzaev U.M., Ismailov R.I. [Ion-exchange resins based on epibromohydrin and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate] // Materialy Respubl. nauchno-tekhn. konf. «Perspektivy razvitiya kompozitsionnykh i nanokompozitsionnykh materialov», Tashkent. – 2016. (In Russ.).
4. Ismailov R.I., Khajdarov I.N. [Ion-exchange resins based on polymeric cationic surfactants for wastewater treatment] // Technical science and innovation, Tashkent. – 2019. – No. 1. (In Russ.).
5. Ismailov A.I., Mukhamedgaliev B.A., Ismailov R.I., Abdukodirov F.B., Khasanov O.Kh. [Ion exchanger from waste for recovery of precious metal ions] // Patent na izobretenie RUz. IAP 06580. – 2021. (In Russ.).
6. Kotomkin R.A., Gvozdkov E.L. [Chemical modification of atactic polypropylene] // XVII Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya imeni professora L.P. Kulyova. Sonference tpu. – 2016. (In Russ.).
7. [Khasanov, I.N. Khaidarov, R.I. Ismailov. Study of optimal parameters for producing a new anion exchanger based on chlorinated polypropylene] // Universum: khimiya i biologiya. – 2022. – No. 4 (90). (In Russ.).
8. Sutyagin V.M., Lyapkov A.A. [Physicochemical methods for the study of polymers] // Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. – 2010. (In Russ.).
9. Khasanov O.Kh., Dzhalilov Sh.S., Ismailov R.I. [Khasanov O.Kh., Djalilov Sh.S., Ismailov R.I. Study of morphological properties of an anion exchanger based on chlorinated polypropylene] // Universum: khimiyai biologiya: elektron. nauchn. zhurn. – 2022. – No. 6 (96). (In Russ.).

10. Khasanov O.Kh., Dzhalilov Sh.S., Ismailov R.I. [Ion exchangers based on polymeric cationic surfactants for wastewater treatment] // Mezhdun.nauchno-tekhn. on-line konf. “Problemy i perspektivy innovatsionnoj tekhniki i tekhnologij v sfere okhrany okruzhayushchej sredy”, Tashkent, 344–348, 18 sentyabr'. – 2020. (In Russ.).
11. Khasanov O.Kh., Abdullaev Kh.A., Ismailov R.I. [Study of kinetic properties of an ion exchanger based on polypropylene] // Mezhdun. nauchno-praktich. on-line konf. «Aktual'nye problemy i innovatsionnye tekhnologii v oblasti estestvennykh nauk», Tashkent, c. 423–426, 20–21 noyabr'. – 2020. – P. 423–426. (In Russ.).
12. Khasanov O.Kh., Khajdarov I.N. [Ismailov R.I. Extraction of divalent metal ions from wastewater using ion exchangers] // Sbornik tezisov Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferentsii “Innovatsionnye tekhnologii v obespechenii kachestva i bezopasnosti khimicheskikh i pishchevykh produktov”. Tashkent. 24–25 sentyabrya. – 2021. (In Russ.).
13. Khasanov O.Kh., Khibibullaev S.Sh., Ismailov R.I. [Study of chlorination of polypropylene to synthesize ion exchangers for wastewater treatment] // Respublikanskaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya «Rol' nauki i obrazovaniya v modernizatsii predpriyatij neftegazovoj otrasli». Tashkent. 3 noyabrya 2021. S. 397–398. – 2021. (In Russ.).
14. Cui W., Kerres J., Eigenberger G. Sep Purif Technol 1998, 14, 145.
15. Ennan A., Dlubovskii R. & Khoma R. Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. Ukrainian Chemistry Journal. – 2021. – T. 87, № 7. – P. 3–24. – DOI: 10.33609/2708-129X.87.07.2021.3–24.
16. Li L., Wang Y.X.J. // Membr Sci. – 2005. – Vol. 262.
17. Min Zhanga, Jinling Liua, Yiguang Wang, Linan Anc. Michael D. Guiver,d,e and Nanwen Li Highly Stable Anion Exchange Membranes Based on Quaternized // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – P. 2–14.
18. Tonhwen X., Weihua Y. J Membr Sci 2001, 190, 159.
19. Varcoe J.R., Slade R.C., Yee E.H., Poynoton S.D., Driscoll D.J., Apperley D.C. Chem Mater 2007, 19, 2686.
20. Yu E.H., Scott K. J Power Soureces 2004, 137, 248.

Статья поступила в редакцию: 26.09.2026
Статья принята к публикации: 05.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 677.862

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23512

Гидроксипропилметилцеллюлоза и альгинат натрия как загустители при печати хлопчатобумажных материалов активными красителями

Набиева Ирода Абдусаматовна
д-р техн. наук, проф.
кафедры химической и полиграфической инженерии
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: niroda@bk/ru

Исхакова Диёра Шухрат кизи
базовый докторант
кафедры химической и полиграфической инженерии
Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yuldahevadiyora@mail.ru

Абдумажидов Анвар Абдумаликович
д-р филос. (PhD) по техн. наукам, доц.
кафедры химической и полиграфической инженерии,
Ташкентский институт текстильной и лёгкой промышленности
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: anvarshoh@mail.ru

Hydroxypropylmethylcellulose and sodium alginate as thickeners for printing cotton fabrics with reactive dyes

Nabieva Iroda Abdusamatovna
DSc., Professor
Department of Chemical and Printing Engineering,
Tashkent Institute of Textile and Light Industry
Uzbekistan, Tashkent

Isxakova Diyora Shuxrat qizi
PhD student
Department of Chemical and Printing Engineering,
Tashkent Institute of Textile and Light Industry
Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Набиева И.А., Исхакова Д.Ш. кизи, Абдумажидов А.А. Гидроксипропилметилцеллюлоза и альгинат натрия как загустители при печати хлопчатобумажных материалов активными красителями // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23512

Abdumajidov Anvar Abdumalikovich
PhD, Associate Professor
Department of Chemical and Printing Engineering,
Tashkent Institute of Textile and Light Industry
Uzbekistan, Tashkent

Аннотация

Перспективным направлением совершенствования технологии печатания текстильных материалов и снижения себестоимости выпускаемой продукции является поиск альтернатив дорогостоящему импортному загустителю альгинату натрия, при сохранении требуемых реологических и печатно-технических свойств печатной краски. Особое внимание уделяется разработке экологически безопасных загустителей для печатания текстильных материалов активными красителями на основе водорастворимых эфиров целлюлозы. В связи с этим наряду с известными эфирами целлюлозы особую актуальность представляет исследование гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) в качестве загущающего компонента печатной краски. А также определение влияния компонентов печатной краски на её способность сохранять вязкость. Целью исследования является оценка возможности применения ГПМЦ в качестве загустителя и разработка состава печатной краски для ротационной печати текстильных материалов на её основе. В статье приводятся результаты исследований по выявлению влияния основных компонентов печатной краски на вязкость водных суспензий альгината натрия и ГПМЦ. Разработан состав печатной краски с содержанием ГПМЦ в концентрации 1,5 %. Для печатания использована 100 % хлопчатобумажная ткань, представленная предприятием ООО «TASHTIB TEX» ГОСТ 21790-2005. Печатание проводилось одностадийным способом активным красителем BEZEMA ROT S-3B150 RED ACTIVE (X) (Швейцария), с последующей фиксацией в запарном зрельнике GD Mathis (Швейцария 2011). Проведен сравнительный анализ устойчивости окраски напечатанных образцов к различным воздействиям. Установлено, что образцы на основе эфира целлюлозы обеспечивают высокую устойчивость окраски -5 баллов по пятибалльной шкале, что сопоставимо с показателями образцов на основе традиционно используемого в производственных условиях текстильной отрасли альгинатного загустителя. При использовании 1,5 % концентрации ГПМЦ получены сопоставимые результаты четкости контуров набивных рисунков с показателями образцов напечатанных на основе 8 % загущающего раствора альгината натрия (98 %), при этом интенсивность окраски составила 27,3. Полученные результаты подтверждают возможность применения ГПМЦ в качестве загустителя для печатания хлопчатобумажных тканей.

Abstract

A promising approach to improving textile-printing technology and reducing production costs is the search for alternatives to the costly imported thickener sodium alginate while maintaining the required rheological and printing performance properties of the printing paste. With particular emphasis on the development of environmentally sustainable thickeners for the printing of textile materials with reactive dyes based on water-soluble cellulose ethers. In this context, alongside established cellulose ethers, hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) is of particular interest as a thickening component for printing pastes. Equally important is the assessment of the effect of

printing paste components on its ability to maintain stable viscosity. The aim of this study was to evaluate the feasibility of using HPMC as a thickener and to develop an HPMC-based printing paste formulation for the rotary printing of textile materials.

The study presents the results of investigations into the effects of the principal printing paste components on the viscosity of aqueous sodium alginate and HPMC solutions. A printing paste formulation containing 1.5 % HPMC was developed. A 100 % cotton fabric supplied by TASHTIB TEX LLC, conforming to GOST 21790-2005, was used as the textile substrate. Printing was carried out using a one-stage process with the reactive dye BEZEMA ROT S-3B150 RED ACTIVE (X) (Switzerland), followed by fixation in a GD Mathis steaming and fixation unit (Switzerland, 2011). A comparative assessment of the color fastness of the printed samples to various types of exposure was performed. The cellulose-ether-based samples demonstrated high color fastness, reaching 5 points on a five-point scale, which was comparable to that of samples prepared using the sodium alginate thickener traditionally employed in industrial textile printing.

At an HPMC concentration of 1.5 %, the printed samples exhibited contour definition comparable to that obtained using an 8 % sodium alginate thickener solution (98 %), while the color strength reached 27.3. The obtained results confirm the feasibility of using HPMC as a thickener for the printing of cotton fabrics.

Ключевые слова: гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ), альгинат натрия, активный краситель, хлопчатобумажная ткань, ротационная печать, реологические свойства, стойкость цвета.

Keywords: hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), sodium alginate, reactive dye, cotton fabric, rotary printing, rheological properties, color strength.

Введение

Традиционная прямая печать текстильных материалов с фиксацией активного красителя в запарном зрельнике в атмосфере перегретого пара осуществляется с применением печатной краски на основе загустителя. Активный краситель, щелочной агент и другие вспомогательные химические компоненты вводятся напрямую в вязкую матрицу загустителя. Так как все компоненты обладают высокой химической активностью, загуститель должен быть инертен к ним, и обеспечивать вязкость при пригтовлении и хранении готовой печатной краски.

Наряду с развитием химической промышленности все больше внимание уделяется повышению экологичности текстильных отделочных процессов и снижению отрицательной нагрузки на сточные воды. В связи с этим ведущими учеными мира проводятся исследования по разработке печатных составов на основе экологичных производных целлюлозы как водорастворимые простые эфиры. В ряде исследований посвящённых поиску альтернатив альгинатному загустителю [13-15] представлены составы на основе метилцеллюлозы [4], карбоксиметилцеллюлозы [7] а также гидроксиэтилцеллюлозы. Однако разработанные составы полностью не заменяют альгинатный загуститель, а позволяют преимущественно снизить концентрацию альгината натрия в составе печатной краски достигая при этом большую экономичность процесса.

Традиционно используемый загуститель – альгинат натрия является природным полисахаридом, который получают из бурых водорослей, и для стран Центральной Азии является, дорогостоящим импортным сырьем [1]. Для решения данной проблемы исследована возможность применения таких альтернатив альгинату натрия как ксантановая камедь, модифицированная гауровая камедь [6] и крахмал [5, 10]. Ограничение их применения заключается в их реологических способностях, снижении вязкости водных суспензий при механическом воздействии в технологическом процессе печатания

Также исследована возможность применения таких альтернатив альгинату натрия как гидроксиэтилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы [8] в качестве загустителя для ротационной печати обеспечивающие снижение экологической нагрузки процесса печатания. Вместе с тем их недостатком является возможность получения интенсивных окрасок только при термофиксационном способе закрепления активного красителя на волокне.

Среди водорастворимых производнх целлюлозы особое значение представляет гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ) являющаяся полисахаридом неионного характера, способная образовывать высоковязкие растворы при относительно низких концентрациях [11], которая исследована в ряде работ [18-22] направленных на применение её в качестве загустителя для струйной печати. Несмотря на высокоэкологичные свойства ГПМЦ, вопрос применения её в составе печатных красок для ротационной печати активными красителями остается малоизученным [16,17]. Кроме того, в литературе недостаточно освещен вопрос влияния компонентов печатной краски на динамическую вязкость загустителя на основе ГПМЦ.

В связи с этим целью настоящего исследования является изучение возможности применения гидроксипропилметилцеллюлозы в качестве загущающего компонента печатной краски для печатания хлопчатобумажных материалов активными красителями, а также установление влияния основных компонентов печатной краски на динамическую вязкость загустителя на основе ГПМЦ.

Материалы и методы

Объектом исследования данной работы выступает: 100% хлопчатобумажная ткань с поверхностной плотностью 132,3 г/м^2 ГОСТ 21790-2005, предоставленная предприятием ООО «TASHTIB TEX», г. Ташкент, Республика Узбекистан; гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ) – простой водрастворимый неионогенный эфир целлюлозы, характеризующийся выраженной гидрофильностью и вязкостью раствора, предоставлен предприятием СП ООО «Chemistry International» г. Навои-5, Республика Узбекистан, марки-100 (Ts 31285522-001-2024) вязкость 1% раствора до 21100 мПа*с при температуре 21-25℃, с DS≈1,54 (степень замещения метоксильных групп) и MS≈0,33 (степень замещения гидроксипропильных групп); бифункциональный активный краситель BEZEMA ROT S-3B150 RED ACTIVE (X), импортированный ООО “Green Cube” LTD из Швейцарии. Другие вспомогательные химические реагенты такие как лудигол, мочевина, бикарбонат натрия предоставлены ООО “Kemiteks kimya” и использованы в том виде, в котором были приобретены, без какой-либо дополнительной очистки или обработки.

Приготовление загустителя на основе альгината натрия: в теплую воду при помешивании засыпают альгинат натрия. После размешивания массу нагревают до температуры 80 – 85℃, варят в течение 1 – 3 ч до получения однородной массы. Загустку охлаждают и процеживают [2].

Приготовление загустителя на основе ГПМЦ: в теплую воду при помешивании засыпают ГПМЦ. Загустку продолжают перемешивать в течении 10 – 20 с. до получения однородной массы.

Приготовление печатной краски на основе альгината натрия: порошок красителя при перемешивании механической мешалкой всыпают в загустку, содержащую все компоненты печатной краски (маточную загустку) [9]. В состав печатной краски входят, г/кг: активный краситель -40; мочевина -150; лудигол -10; бикарбонат натрия -15; вода 50 – 70℃ -285; загуститель -500.

Приготовление печатной краски на основе ГПМЦ [3], проводится аналогично альгинату натрия по методу маточной загустки, состав печатной краски включает, г/кг: -40; мочевина -100; бикарбонат натрия -15; вода 50 – 70℃ -285; загуститель -550

Печатание ткани одностадийным способом при термофиксации активного красителя: 1. Нанесение на ткань печатного состава; 2. Сушка ткани в печатной сушилке; 3. Термофиксация активного красителя на ткани при температуре 170℃ в течении 4 мин; 4. Промывка напечатанной ткани

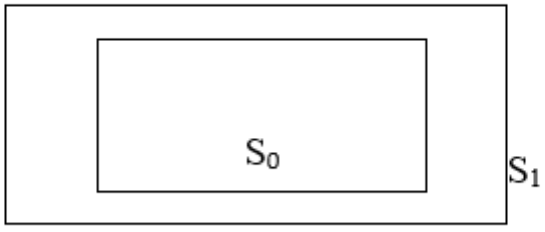
Определение кажущейся динамической вязкости загусток, осуществлено ротационным вискозиметром BDV-8S Брукфилда (Китай) 2008, при постоянных параметрах: температура 25 – 26℃, шпиндель – №4, скорость вращения 30 об/мин.

Определение устойчивости окрасок к действию раствора мыла по ГОСТу ISO 105-C10-2014.

Определение устойчивости окраски к действию пота по ГОСТу ISO 105-E04-2023.

Определение устойчивости окрасок к сухому и мокрому истиранию по ГОСТу ISO 105-X12-2023.

Определение четкости контура напечатанного рисунка. Для определения четкости контура для печатания необходимо применять шаблоны с правильными геометрическими фигурами (треугольник, квадрат, прямоугольник). Далее производится математический расчет по формуле:



$$Чк = \frac{S_0}{S_1} * 100\%$$

где**:** S_0- площадь напечатанного рисунка после фиксации и последующей промывки; S_1- площадь рисунка на шаблоне

В работе использован шаблон с квадратной рабочей областью размером 5х5 см. Измерения проводили в 5 повторностях.

Определение интенсивности окраски K/S образцов проводилось с помощью компьютерной системы для подборки цветов HYPER CHOSHOKU-SENKA TX на основе спектрофотометра X-rite CIA-26 (США) в соответствии ГОСТ ISO 105-A06-99 с целью определения функции (K/S) – интенсивности цвета, производили расчет по формуле:

$$k/s = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_0)^2}{2R_0}$$

где: R- коэффициент диффузного отражения образца

Напечатанные образцы, после термофиксации и последующей промывки, измерены на приборе в пяти различных точках в пяти повторностях.

Результаты и обсуждение

Загустители при растворении или набухании в воде дают вязкие массы – загустки. В качестве загустителя для ротационной печати текстильных материалов, традиционно применяют альгинат натрия в виде 8 % раствора – загустки, который является импортным веществом для стран Центральной Азии.

Загустка – главный по количественному отношению компонент печатной краски, который отвечает за консистентность печатной краски, обеспечивающей получение отчетливых контуров рисунка на ткани и отсутствие растекаемости при печатании. Реологическая способность загустки определяется молекулярным строением полимерных цепей загустителя. Как правило в состав печатной краски входят химически активные вспомогательные компоненты как лудигол и мочевина, обеспечивающие устойчивость и интенсивность печатного рисунка. Именно стабильность показателя вязкости загустки к компонентам печатной краски является одним из определяющих факторов формирования требуемых технологических характеристик печатной краски, и возможность применения данного загустителя. В связи с этим, исследовано влияние компонентов печатной краски на вязкость загустки на основе ГПМЦ и альгината натрия с целью установления особенности их реологического поведения. Экспериментальные результаты по изучению влияния концентрации компонента печатной краски – мочевины на динамическую вязкость сравниваемых загусток иллюстрированы на рис.1

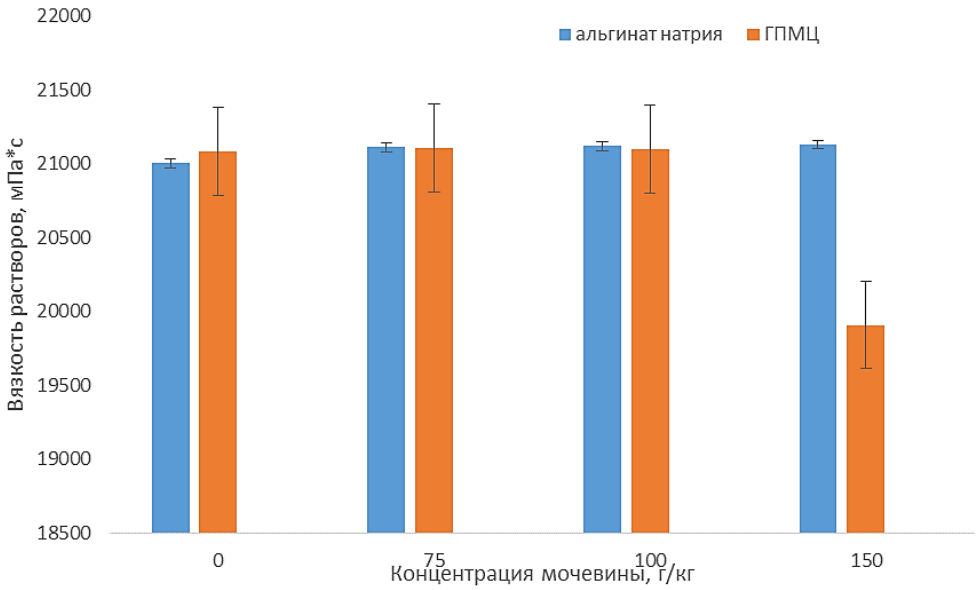


Рисунок 1. Влияние концентрации мочевины на вязкость загустки

**Значения представлены как среднее ± стандартное отклонение (mean ±SD), n=5*

Мочевина – способствует сохранению влаги и увлажнению напечатанных участков ткани обеспечивая более глубокую диффузию активного красителя. Поэтому целесообразно определение оптимальной концентрации мочевины, обеспечивающую эффективное выполнение технологической функции при малом изменении реологических характеристик загустки. Как видно из рисунка, при введении концентрации мочевины до 75 – 100 г/кг существенного изменения вязкости загустки на основе ГПМЦ не наблюдается. Результаты свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости её стабильного структурно-гидратационного состояния, которая может быть обусловлена неионогенной природой ГПМЦ и развитой структурой водородных связей между гидроксильными группами макромолекул и молекул воды [11]. При увеличении концентрации мочевины до 150 г/кг вязкость загустки на основе ГПМЦ снижается до порядка 19000 мПа*с, но для альгината натрия наблюдается выраженное повышение вязкости с введением данного компонента, что вероятнее связано с наличием в его макромолекулярной цепи карбоксилатных групп $–COO^-$ определяющих анионное поведение. С учетом функции мочевины в составе печатной краски на основе ГПМЦ концентрация 100 г/кг может рассматриваться как необходимая при сохранении требуемых вязкостных характеристик.

Другой компонент печатной краски – лудигол является слабым окислителем, используется в составе печатной краски для предотвращения восстановительного процесса активной краски и получения более интенсивных оттенков печатного рисунка. Четкость контуров печатного рисунка в значительной степени обеспечивается реологическими характеристиками загустки, поэтому проведено исследование влияния слабо окислительного агрессивного компонента печатной краски лудигола на динамическую вязкость загусток. Экспериментальные ротационно-визкозиметрические исследования по изучению влияния концентрации лудигола на вязкость сравниваемых загустителей представлены на рис. 2

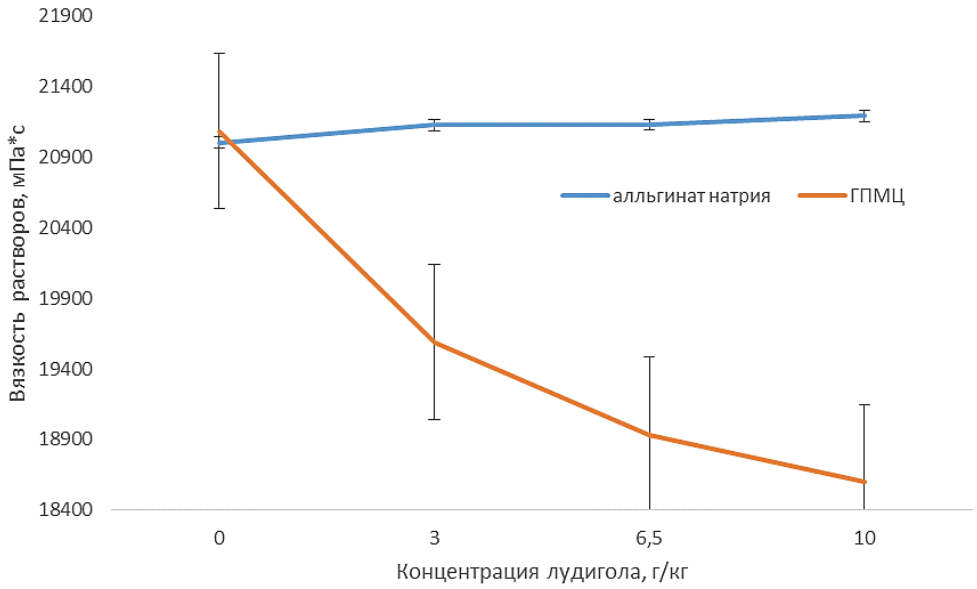


Рисунок 2. Влияние концентрации лудигола на вязкость загустки

**Значения представлены как среднее ± стандартное отклонение (mean ±SD), n=5*

Как видно из рисунка, не смотря на то что ГПМЦ по отношению к альгинату натрия является более инертным полимером, наибольшее экстремальное изменение значения динамической вязкости определяется в матрице загустки на её основе. Наблюдается выраженная динамика понижения вязкости ГПМЦ по мере преобладания концентрации лудигола в её матрице. Результаты вискозиметрического анализа демонстрируют сопоставимую вязкость 8 % загустки на основе альгината натрия с 1,5 % загусткой на основе ГПМЦ, что объясняется более упакованным близким расположением макромолекулярной структуры эфира целлюлозы. При введении лудигола в концентрации 10 г/кг вязкость альгината натрия незначительно но возрастает, однако для вязкости ГПМЦ данный компонент оказывает обратное влияние сопровождающееся понижением практически в 1,5 раза. Наблюдаемое снижение вязкости может быть связано с изменением межмолекулярных взаимодействий и/или частичной дестабилизацией макромолекулярной структуры НРМС[12], механизм требует дополнительного исследования.

Основываясь на полученных экспериментальных исследдованиях по влиянию компонентов печатной краски на вязкость загустки, разработан рациональный ресурсосберегающий состав на основе ГПМЦ при полном исключении лудигола и использовании мочевины в пониженной концентрации при термофиксационном способе ротационной печати текстильных материалов активными красителями. Экспериментальное исследование физико-технических свойств напечатанных образцов занесены в табл.1.

Таблица 1. Физико-технические свойства напечатанных тканей

Образец на основе	**Устойчивость к мылу, балл**	**Устойчивость к поту, балл**	**Устойчивость к трению (мокрый/сухой), балл**	**Четкость контуров, %**	**K/S**
Альгината натрия	5/5/5	5/5/5	5/4,5 5/5	98	26
Эфира целлюлозы	5/5/5	5/5/5	5/5 4,5/5	98	27.3

**Примечание: показатели устойчивости окраски представлены в баллах по серой шкале: первое значение характеризует изменение окраски испытуемого образца, последующие – степень закрашивания смежной ткани, использованной под печать и отбеленной суровой ткани (n=5).*

Из данных таблицы следует, устойчивость окраски к мылу и поту для обоих образцов составила 5/5/5, что свидетельствует об отсутствии заметного изменения первоначальной окраски напечатанного рисунка и закрашивания смежных тканей. При испытании образцов на устойчивость к мокрому трению заметно незначительное закрашивание смежной ткани при использовании альгината натрия. Данное явление вероятно обусловлено связанностью активного красителя с волокном за счет физической адсорбции или межмолекулярных взаимодействий, при мокром испытании вода обеспечивает миграцию таких молекул с поверхности напечатанной ткани на смежную. Результаты таблицы демонстрируют, что снижение концентрации мочевины и полное исключение лудигола из состава печатной краски на основе ГПМЦ, не оказывают отрицательного влияния на печатные свойства полученных цветовых рисунков, более того способствуют формированию более высокой интенсивности окраски.

Заключение

В ходе экспериментов, установлена чувствительность динамической вязкости загустки на основе ГПМЦ к слабо-окислительному компоненту печатной краски – лудигол. Разработан рациональный ресурсосберегающий состав печатной краски на основе 1,5 % загустки ГПМЦ, что позволяет снизить концентрацию загустителя по сравнению с традиционно применяемым 8 % альгинатом натрия, при пониженнии концентрации мочевины до 75 г/кг и полном исключении лудигола, обеспечивающий сопоставимые печатные свойства набивных рисунков, высокой интеенсивности цвета до 27,3 и четкости контуров 98 %, при термофиксации активного красителя для ротационной печати хлопчатобумажных материалов.

Список литературы

1. Национальный комитет Республики Узбекистан по статистике. Внешнеэкономическая деятельность: импорт товаров [Электронный ресурс]. – Ташкент. – 2026. URL: https://stat.uz/ru/ofitsialnaya-statistika/merchandise-trade (дата обращения: 25.09.2026).
2. Киселев, А.М. К 44 Текстильная печать: учебник / А.М. Киселев, Н.А. Тихомирова, Т.В.Ковалева. – Санкт. – Петербург: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2024. – 716 с.
3. Патент Республики Узбекистан Состав для печатания текстильных материалов / Йулдошева Д.Ш., Набиева И.А., Абдурахмонов Ф.Н., Ирматова М.Б., Суярова Х.Х. – Дата публикации: 20.12 [Электронный ресурс]. – 2022. – № IAP 7665. URL: https://patent.gov.uz/patents/IAP7665 (дата обращения: 31.10.2024).
4. Islam S., Akter N., Repon M.R., Al Mamun M.A. Effect of natural thickener on printing performance over cotton woven fabric // Heliyon. – 2024. – Т. 10. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e31224.

5. Ихтиярова Г.А., Хазратова Д.А., Сафарова М.А. Разработка состава смешанных загусток на основе карбоксиметилкрахмала и узхитана для печатания хлопко-шелковых тканей // Universum: технические науки. – 2020. – № 6–2 (75). – С. 65–67.
6. Khajeh Mehrizi M., Jokar M., Sadeghyan T., Azizi M.E. et al. Modified guar gum: An alternative source for printing of cotton fabric with reactive dye // Coloration Technology. – 2023. – Т. 139. – P. 385–394. – DOI: 10.1111/cote.12657.
7. Li Q., Chen G., Xing T., Miao S. Dry transfer printing of silk and cotton with reactive dyes and mixed polysaccharide thickeners // Coloration Technology. – 2018. – Т. 134, № 3. – P. 222–229. – DOI: 10.1111/cote.12337.
8. McMullen R.L., Ozkan S., Gillece T. Physicochemical Properties of Cellulose Ethers // Cosmetics. – 2022. – Т. 9. – DOI: 10.3390/cosmetics9030052.
9. Nabiyeva I.; Iskhakova D.; Suyarova H.; Atakhanov A.; Nabiyev N.; Abdumajidov A.; Miratayev A.; Yao J.-M.; Zhu G.-C. Extraction of Hydroxypropyl Methylcellulose from Cotton Cellulose. Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings. – 2025. – DOI: 10.52202/081756-0009.
10. Нурутдинова Ф.М., Ихтиярова Г.А., Хайдарова Х.А., Жахонкулова З.В., Сирожова М.У. Разработка технологии печатания хлопко-шёлковых тканей с применением хитозана Apis Mellifera // Universum: технические науки. – 2021. – № 5 (86). – DOI: 10.32743/UniTech.2021.86.5.11678.
11. Hassan S.H., El Gamal G.M. Printing cotton fabrics with creative designs using printing pastes of different rheological properties // Journal of Architecture, Arts and Humanities. – 2018. – P. 24–36. – DOI: 10.12816/0045764.
12. Petersohn Junior E., Lucizani A.C., Veríssimo V., Pires C. de Andrade A.S., de Matos M., Perissutti G., Magalhaes W.L. E., de Freitas R.A. Rheological properties of microfibrillated cellulose and hydroxypropyl methylcellulose blends in ethanol/water solvent systems // Cellulose. – 2024. – Т. 31. – P. 7925–7940. – DOI: 10.1007/s10570-024-06085-3/.
13. Qiao X., Fang K., Liu X., Gong J. et al. Different influences of hydroxypropyl methyl cellulose pretreatment on surface properties of cotton and polyamide in inkjet printing // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Т. 165. – Art. 106746. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106746.
14. Zhang S., Zhu J., Song Y., Zhang M., Qu M., Yang F., Bai R., Chi H., Wang J., Ma J. Sodium alginate and hydroxypropyl methylcellulose hierarchical control of surface tension on silk fabrics for clean and efficient inkjet printing // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – Т. 304, Ч. 2. – Art. 140981. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac. 2025.140981.
15. Sun F., Zhang K., Xu C., Fang K. Drying-free inkjet printing of cotton fabrics through controlling the diffusion of dye inks in wet sodium alginate films // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – Т. 307, Ч. 3. – Art. 141825. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac. 2025.141825.

16. Qiao X., Fang K., Liu X., Gong J., Zhang S., Wang J., Zhang M., Sun F. High viscosity hydroxypropyl methyl cellulose to improve inkjet printing for cotton/polyamide fabrics // Industrial Crops and Products. – 2023. – T. 191. – Art. 115907. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115907.
17. Zhang K., Fang K., Song Y., Sun F. Organic solvent free, high performance and cleaning reactive dye ink using hydroxypropyl methyl cellulose for inkjet printing // Journal of Cleaner Production. – 2022. – T. 372. – Art. 133654. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133654.
18. Qiao X., Fang K., Liu X., Gong J., Zhang S., Wang J. Polymer pretreatment to control the distribution of dye inks on bicomponent interwoven fabric with different weaves to improve inkjet printing // Industrial Crops and Products. – 2023. – T. 198. – Art. 116687. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116687.
19. Xu M., Shao Y., Wang L., Wang L., Qi D., Li J. Improving nylon inkjet printing performance by the system of hydroxypropyl methyl cellulose pretreatment and acid/disperse dye inks // Journal of Molecular Liquids. – 2025. – T. 439. – Art. 128877. – DOI: 10.1016/j.molliq.2025.128877.
20. Zhao M., Wang M., Zhao H., Zhao Z., Liang Y., Zhang K., Chen W. Synergistic pretreatment of l-cysteine and hydroxypropyl methylcellulose for high-quality inkjet printing on wool fabric without structural damage // Langmuir. – 2026. – T. 42, № 4. – P. 3275–3284. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.5c05081.
21. Sun F., Fang L., Bao W., Fang K. Synergistic pretreatment with hydroxypropyl methylcellulose and N1,N6-bis(ethylene oxide-2-ylmethyl)hexane-1,6-diamine for ultra-high fixation efficiency of reactive dye inkjet printing on cotton fabrics // International Journal of Biological Macromolecules. – 2026. – T. 369. – Art. 152787. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2026.152787.
22. Wang X., Zhao T., Wang X., Tang Z., Chen W., Li C., Song Y., Liang Y., Zhang K. Pretreatment-free inkjet printing of cotton fabric using a reactive dye ink with a thermo-responsive pH buffer system // Dyes and Pigments. – 2026. – T. 255. – Art. 114083. – DOI: 10.1016/j.dyepig.2026.114083.

References

1. National Statistics Committee of the Republic of Uzbekistan. Foreign Economic Activity: Imports of Goods [Electronic resource]. Tashkent, 2026. Available at: (accessed September 25, 2026). – URL: https://stat.uz/ru/ofitsialnaya-statistika/merchandise-trade.
2. Kiselev, A.M., Tikhomirova, N.A., Kovaleva, T.V. Textile Printing: Textbook. – St. Petersburg: Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, 2024. – 716 P.
3. Yuldosheva, D.Sh., Nabieva, I.A., Abdurakhmonov, F.N., Irmatova, M.B., Suyarova, Kh.Kh. Composition for Printing Textile Materials. Patent of the Republic of Uzbekistan No. IAP 7665, December 20, 2022.
4. Islam S., Akter N., Repon M.R., Al Mamun M.A. Effect of natural thickener on printing performance over cotton woven fabric // Heliyon. – 2024. – Vol. 10. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e31224.

5. Ikhtiyarova, G.A., Khazratova, D.A., Safarova, M.A. Development of a mixed thickener composition based on carboxymethyl starch and Uzhitan for printing cotton-silk fabrics // Universum: Technical Sciences. – 2020. – No. 6–2 (75). – P. 65–67.
6. Khajeh Mehrizi M., Jokar M., Sadeghyan T., Azizi M.E. et al. Modified guar gum: An alternative source for printing of cotton fabric with reactive dye // Coloration Technology. – 2023. – Vol. 139. – P. 385–394. – DOI: 10.1111/cote.12657.
7. Li Q., Chen G., Xing T., Miao S. Dry transfer printing of silk and cotton with reactive dyes and mixed polysaccharide thickeners // Coloration Technology. – 2018. – Vol. 134, No. 3. – P. 222–229. – DOI: 10.1111/cote.12337.
8. McMullen R.L., Ozkan S., Gillece T. Physicochemical Properties of Cellulose Ethers // Cosmetics. – 2022. – Vol. 9. – DOI: 10.3390/cosmetics9030052.
9. Nabiyeva I.; Iskhakova D.; Suyarova H.; Atakhanov A.; Nabiyev N.; Abdumajidov A.; Miratayev A.; Yao J.-M.; Zhu G.-C. Extraction of Hydroxypropyl Methylcellulose from Cotton Cellulose. Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings. – 2025. – DOI: 10.52202/081756-0009.
10. Nuritdinova, F.M., Ikhtiyarova, G.A., Khaydarova, Kh.A., Zhakhonkulova, Z.V., Sirozhova, M.U. Development of a technology for printing cotton-silk fabrics using Apis mellifera chitosan // Universum: Technical Sciences. – 2021. – No. 5 (86). – DOI: 10.32743/UniTech. 2021.86.5.11678.
11. Hassan S.H., El Gamal G.M. Printing cotton fabrics with creative designs using printing pastes of different rheological properties // Journal of Architecture, Arts and Humanities. – 2018. – P. 24–36. – DOI: 10.12816/0045764.
12. Petersohn Junior E., Lucizani A.C., Veríssimo V., Pires C. de Andrade A.S., de Matos M., Perissutti G., Magalhaes W.L. E., de Freitas R.A. Rheological properties of microfibrillated cellulose and hydroxypropyl methylcellulose blends in ethanol/water solvent systems // Cellulose. – 2024. – Vol. 31. – P. 7925–7940. – DOI: 10.1007/s10570-024-06085-3.
13. Qiao X., Fang K., Liu X., Gong J. et al. Different influences of hydroxypropyl methyl cellulose pretreatment on surface properties of cotton and polyamide in inkjet printing // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Vol. 165. – Art. 106746. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106746.
14. Zhang S., Zhu J., Song Y., Zhang M., Qu M., Yang F., Bai R., Chi H., Wang J., Ma J. Sodium alginate and hydroxypropyl methylcellulose hierarchical control of surface tension on silk fabrics for clean and efficient inkjet printing // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – Vol. 304, Pt. 2. – Art. 140981. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac. 2025.140981.
15. Sun F., Zhang K., Xu C., Fang K. Drying-free inkjet printing of cotton fabrics through controlling the diffusion of dye inks in wet sodium alginate films // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – Vol. 307, Pt. 3. – Art. 141825. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac. 2025.141825.

16. Qiao X., Fang K., Liu X., Gong J., Zhang S., Wang J., Zhang M., Sun F. High viscosity hydroxypropyl methyl cellulose to improve inkjet printing for cotton/polyamide fabrics // Industrial Crops and Products. – 2023. – Vol. 191. – Art. 115907. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115907.
17. Zhang K., Fang K., Song Y., Sun F. Organic solvent free, high performance and cleaning reactive dye ink using hydroxypropyl methyl cellulose for inkjet printing // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 372. – Art. 133654. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133654.
18. Qiao X., Fang K., Liu X., Gong J., Zhang S., Wang J. Polymer pretreatment to control the distribution of dye inks on bicomponent interwoven fabric with different weaves to improve inkjet printing // Industrial Crops and Products. – 2023. – Vol. 198. – Art. 116687. – DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116687.
19. Xu M., Shao Y., Wang L., Wang L., Qi D., Li J. Improving nylon inkjet printing performance by the system of hydroxypropyl methyl cellulose pretreatment and acid/disperse dye inks // Journal of Molecular Liquids. – 2025. – Vol. 439. – Art. 128877. – DOI: 10.1016/j.molliq.2025.128877.
20. Zhao M., Wang M., Zhao H., Zhao Z., Liang Y., Zhang K., Chen W. Synergistic pretreatment of l-cysteine and hydroxypropyl methylcellulose for high-quality inkjet printing on wool fabric without structural damage // Langmuir. – 2026. – Vol. 42, No. 4. – P. 3275–3284. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.5c05081.
21. Sun F., Fang L., Bao W., Fang K. Synergistic pretreatment with hydroxypropyl methylcellulose and N1,N6-bis(ethylene oxide-2-ylmethyl)hexane-1,6-diamine for ultra-high fixation efficiency of reactive dye inkjet printing on cotton fabrics // International Journal of Biological Macromolecules. – 2026. – Vol. 369. – Art. 152787. – DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2026.152787.
22. Wang X., Zhao T., Wang X., Tang Z., Chen W., Li C., Song Y., Liang Y., Zhang K. Pretreatment-free inkjet printing of cotton fabric using a reactive dye ink with a thermo-responsive pH buffer system // Dyes and Pigments. – 2026. – Vol. 255. – Art. 114083. – DOI: 10.1016/j.dyepig.2026.114083.

БИОЛОГИЯ

БИОТЕХНОЛОГИИ И БИОНАНОТЕХНОЛОГИИ

Статья поступила в редакцию: 18.09.2026
Статья принята к публикации: 09.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 664.2

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23605

Роль глюкозно-фруктозных сиропов в пищевой промышленности и анализ мирового рынка

Нуритдинова Арифа Нуриддин кизи
магистрант
Наманганский филиал Международного университета Кимё в Ташкенте
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: nuritdinovaarifa41@gmail.com

Мирзаолимова Мохизар Мухаматкарим кизи
PhD, преподаватель
кафедры фундаментальных медицинских дисциплин,
Наманганский филиал Международного университета Кимё в Ташкенте
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: mohizar_95@mail.ru

Тухтабоева Юлдузхон Абдусаттаровна
д-р био. наук (DSc),
Ташкентский международный университет Кимё,
Наманганский филиал
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: toxtaboyevayulduzxon934@gmail.com

The role of glucose-fructose syrups in the food industry and analysis of the global market

Nuritdinova Arifa Nuriddin kizi
master's student
Namangan Branch of Kimyo International University in Tashkent
Republic of Uzbekistan, Namangan

Библиографическое описание: Нуритдинова А.Н. кизи, Мирзаолимова М.М. кизи, Тухтабоева Ю.А. Роль глюкозно-фруктозных сиропов в пищевой промышленности и анализ мирового рынка // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23605

Mirzaolimova Mokhizar Mukhamatkarim kizi
PhD, Lecturer
Department of Fundamental Medical Disciplines,
Namangan Branch of Kimyo International University in Tashkent
Republic of Uzbekistan, Namangan

Tukhtaboeva Yulduzkhon Abdusattarovna
doctor of Biological Sciences (DSc)
Namangan Branch of Kimyo International University in Tashkent
Republic of Uzbekistan, Namangan

Аннотация

В статье представлен комплексный обзор технологических, биотехнологических, рыночных и регуляторных аспектов производства и применения глюкозно-фруктозных сиропов (ГФС) в пищевой промышленности. Цель исследования заключается в систематизации современных данных о ферментативной переработке крахмалсодержащего сырья, роли иммобилизованной глюкозоизомеразы, функционально-технологических свойствах ГФС и факторах, определяющих развитие мирового рынка, а также в оценке перспектив данного направления для Узбекистана. Методологическую основу составили аналитический обзор научных публикаций, сравнительное сопоставление технологических схем и официальных материалов международных организаций и нормативно-правовых источников. Показано, что технологическая ценность ГФС определяется не только сладостью, но и растворимостью, влагосвязывающей способностью, регулированием вязкости и снижением склонности к кристаллизации. Установлено, что конкурентоспособность ГФС зависит от сырьевой базы, стоимости ферментов и энергии, логистики, цены сахарозы, структуры спроса и требований к сокращению добавленных сахаров. Для Узбекистана развитие производства ГФС может быть связано с глубокой переработкой местного крахмалсодержащего сырья, однако промышленное масштабирование требует предварительной лабораторно-пилотной проверки, контроля качества и технико-экономического сопоставления с традиционными подсластителями. Научная новизна обзора состоит в сопоставлении технологических и рыночных факторов на основе актуальных официальных данных и в формулировании практической последовательности оценки перспектив локализации производства ГФС в Узбекистане.

Abstract

This article presents a comprehensive review of technological, biotechnological, market, and regulatory aspects of glucose-fructose syrup (GFS/HFCS) production and use in the food industry. The study aims to systematize current data on enzymatic processing of starch-containing raw materials, the role of immobilized glucose isomerase, the functional and technological properties of HFCS, and the factors shaping the global market, as well as to assess prospects for this field in Uzbekistan. The methodology combines an analytical review of scientific publications, comparative assessment of technological schemes, and analysis of official materials from international organizations and national regulatory sources. The analysis shows that the technological value of HFCS is determined not only by sweetness but also by solubility, water-binding capacity, viscosity control, and reduced crystallization tendency. Competitiveness depends on the raw-material base,

enzyme and energy costs, logistics, sucrose prices, demand structure, and policies aimed at reducing added sugar intake. For Uzbekistan, HFCS production may support deeper processing of local starch-containing raw materials, while industrial scaling requires prior laboratory and pilot validation, quality control, and techno-economic comparison with conventional sweeteners. The novelty of the review lies in integrating technological and market evidence from current official sources and formulating a practical sequence for assessing the feasibility of local HFCS production in Uzbekistan.

Ключевые слова: глюкозно-фруктозный сироп, HFCS, глюкозо-изомераза, ферментативный гидролиз, иммобилизованные ферменты, изомеризация, пищевая промышленность, мировой рынок.

Keywords: glucose-fructose syrup, HFCS, glucose isomerase, enzymatic hydrolysis, immobilized enzymes, isomerization, food industry, global market.

Введение

Глюкозно-фруктозные сиропы (ГФС), в международной литературе обозначаемые также как high-fructose corn syrup (HFCS) или изо-глюкоза, относятся к калорийным углеводным подсластителям, получаемым из крахмалсодержащего сырья. Их промышленное значение определяется сочетанием сладости и технологической функциональности: сиропы легко дозируются в жидких технологических линиях, хорошо растворимы, снижают склонность сахарозы к кристаллизации, влияют на вязкость и активность воды, а также способны изменять температуру замерзания пищевых систем [12].

Основой промышленного производства является ферментативный гидролиз крахмала с последующей изомеризацией части глюкозы во фруктозу. Наиболее важным биокатализатором стадии изомеризации остается глюкозо-изомераза, широко применяемая в иммобилизованной форме. Иммобилизация облегчает повторное использование фермента, повышает устойчивость биокатализатора и позволяет организовывать непрерывные процессы, что имеет прямое значение для себестоимости и стабильности качества продукта [4; 7].

В пищевой промышленности наиболее распространены сиропы с содержанием фруктозы около 42 и 55 % в сухом веществе; более концентрированные высоко-фруктозные фракции используются преимущественно для получения заданного состава и в специализированных рецептурах [12; 7]. Выбор конкретного типа сиропа зависит от требуемого профиля сладости, кислотности продукта, реологических характеристик и экономических условий производства.

Одновременно с технологическими преимуществами ГФС остаются объектом дискуссии в сфере питания и общественного здоровья. Современные обзоры указывают, что их влияние следует оценивать в контексте общего потребления добавленных сахаров, энергетического баланса и структуры рациона; сравнительные данные по HFCS и сахарозе не подтверждают однозначного различия по большинству изученных антропометрических и метаболических показателей [9; 8]. Международные рекомендации при этом подчеркивают необходимость ограничения общего потребления свободных и добавленных сахаров [13; 14].

Для Узбекистана тема имеет прикладное значение в связи с задачами глубокой переработки сельскохозяйственного сырья, импортозамещения, модернизации пищевой промышленности и усиления требований к безопасности продукции. Настоящая работа имеет обзорно-аналитический характер. Цель исследования состоит в систематизации технологических, рыночных и регуляторных факторов производства ГФС, определении их основных областей применения и оценке условий, при которых развитие данного сегмента может быть целесообразным для предприятий Узбекистана. Научная новизна работы заключается в интеграции технологических, рыночных и регуляторных данных и их критическом сопоставлении применительно к условиям Узбекистана.

Материалы и методы

Методологический дизайн исследования основан на аналитическом обзоре и сравнительном анализе научных публикаций, официальных международных материалов и нормативно-правовых источников. Информационную основу составили работы по ферментативному гидролизу крахмала, изомеризации глюкозы, иммобилизации ферментов, пищевой функциональности ГФС, метаболическим аспектам потребления фруктозо-содержащих сахаров, а также материалы Всемирной организации здравоохранения, OECD–FAO, Европейской комиссии и действующие нормативные документы Республики Узбекистан [1–3, 5–9, 11, 13, 14].

Поиск литературы проводился в базах Scopus, Web of Science, PubMed и Google Scholar по ключевым словам «glucose-fructose syrup», «HFCS», «glucose isomerase», «immobilized enzymes», «starch hydrolysis», «sweetener market», «isoglucose». Основной период поиска охватывал 2015–2026 гг.; более ранние публикации включались только для описания фундаментальных технологических принципов. Исключались дублирующие материалы, публикации без прямого отношения к теме и источники без проверяемых библиографических данных. В первоначальный корпус вошли 15 источников, представленных в исходном списке литературы; при доработке рыночного и странового анализа дополнительно использованы 9 актуальных официальных источников OECD–FAO, USDA ERS, European Commission и органов Республики Узбекистан, поэтому итоговый корпус составил 24 источника [16–24].

Материалы систематизировались по четырем тематическим блокам: технологическая схема получения ГФС и роль глюкозо-изомеразы; функционально-технологические свойства и области применения; современные данные о питании и метаболических эффектах; рыночные и регуляторные факторы. При анализе текущего состояния рынка и регулирования приоритет отдавался официальным источникам и публикациям последних лет, тогда как фундаментальные работы использовались для описания базовых технологических принципов.

Метод анализа включал сравнительное сопоставление характеристик основных типов ГФС, качественную оценку факторов конкурентоспособности и обобщение условий для возможной локализации производства в Узбекистане. Собственные лабораторные и клинические эксперименты не проводились, статистическая обработка первичных данных не выполнялась. Количественные рыночные прогнозы самостоятельно не рассчитывались; выводы о тенденциях основывались на опубликованных и официальных материалах [5, 6, 11].

Результаты и обсуждение

Анализ технологической цепочки показал, что производство ГФС включает несколько взаимосвязанных стадий. На этапе разжижения крахмальная суспензия подвергается гидролизу α-амилазой с уменьшением молекулярной массы полисахаридов. На стадии осахаривания преимущественно формируется глюкоза, после чего часть глюкозы изомеризуется во фруктозу с помощью глюкозо-изомеразы. Далее продукт проходит очистку, при необходимости фракционирование и концентрирование. Именно стадия изомеризации во многом определяет профиль конечного сиропа и эффективность производственной линии [4; 7].

Иммобилизованная глюкозо-изомераза сохраняет ключевое значение для промышленных установок. Ее преимущества включают повторное использование биокатализатора, облегчение отделения фермента от продукта и возможность эксплуатации непрерывных реакторных систем. Ограничивающими факторами являются постепенное снижение активности при длительной эксплуатации, диффузионные ограничения внутри носителя, чувствительность к температуре, pH и составу исходного гидролизата [4; 7]. Поэтому дальнейшее повышение эффективности связано с совершенствованием биокатализаторов, носителей и реакторных схем.

Функционально-технологические свойства ГФС определяют их применение в напитках, кондитерских изделиях, хлебобулочной продукции, молочных десертах, мороженом, джемах и начинках. В напитках важны жидкая форма и удобство дозирования; в кондитерских системах — снижение кристаллизации сахарозы и управление вязкостью; в хлебопечении — удержание влаги и участие в формировании цвета корочки; в замороженных десертах — влияние на температуру замерзания и текстуру [12]. Таким образом, ГФС выполняют не только функцию подсластителя, но и функцию технологического ингредиента.

Наиболее распространенными промышленными вариантами являются HFCS-42 и HFCS-55, отличающиеся долей фруктозы и целевыми областями применения. HFCS-42 чаще используется в выпечке, переработанных пищевых продуктах, соусах и отдельных напитках, тогда как HFCS-55 широко применяется в жидких пищевых системах и напитках. Высокофруктозные фракции с содержанием фруктозы до примерно 90 % используются преимущественно для смешивания и корректировки требуемого состава [12; 7].

Таблица 1. Сравнительная характеристика основных подсластителей

Показатель	HFCS-42 (ГФС-42)	HFCS-55 (ГФС-55)	Сахароза
Состав	≈42 % фруктозы в сухом веществе	≈55 % фруктозы в сухом веществе	Дисахарид глюкозы и фруктозы
Основные области применения	Выпечка, переработанные продукты, соусы, часть напитков	Безалкогольные напитки и другие жидкие системы	Универсальное применение в пищевой промышленности
Технологическая схема	Гидролиз крахмала → осахаривание → изомеризация → очистка	Получение HFCS-42 → обогащение фруктозой/ смешивание → очистка	Экстракция/очистка сахарного сока → выпаривание → кристаллизация
Технологические и экономические особенности	Жидкая форма, удобство дозирования; затраты зависят от сырья, ферментов и энергии	Более высокая сладость в напитках; те же ключевые факторы себестоимости и логистики	Удобнее хранение и перевозка в кристаллической форме; в жидких линиях требуется растворение

Примечание. HFCS-42 и HFCS-55 являются основными промышленными типами ГФС; сопоставление составлено по технологическим данным [7; 12; 17].

Сопоставление рыночных факторов показывает, что конкурентоспособность ГФС определяется совокупностью условий: доступностью крахмалсодержащего сырья, стоимостью ферментов и энергии, масштабом переработки, логистикой, ценой сахарозы, торговой политикой и структурой спроса. Международные обзоры OECD–FAO рассматривают HFCS как самостоятельный компонент глобального рынка подсластителей и указывают на его зависимость от ценовой конъюнктуры сахара и сырья [11]. Материалы Европейской комиссии и FAO подтверждают, что региональные различия в производстве и потреблении обусловлены не только технологией, но и сельскохозяйственной политикой и торговыми механизмами [5; 6].

Количественная оценка подтверждает выраженную региональную неоднородность рынка. По данным European Commission, в ЕС производство изоглюкозы составило 0,46 млн т в 2024/25 маркетинговом году при потреблении (disappearance) 0,42 млн т; на 2025/26 г. также оценивалось производство 0,46 млн т и потребление 0,42 млн т. В марте 2026 г. средняя цена белого сахара в ЕС составляла 510 евро/т, тогда как котировка London No. 5 на август 2026 г. составляла 435,3 долл. США/т, что иллюстрирует ценовую среду, с которой конкурирует ГФС [19]. Согласно OECD–FAO Agricultural Outlook 2026–2035, производство HFCS в США к 2035 г. прогнозируется на уровне около 6,4 млн т при сохранении умеренного нисходящего тренда; доля HFCS в потреблении калорийных подсластителей в США ожидается на уровне 33 % против 35 % в базовом периоде. В ЕС потребление HFCS к 2035 г. прогнозируется примерно на уровне 2,5 кг на душу населения, тогда как в Японии и Республике Корея — около 6 кг на душу населения [16].

Таблица 2. Количественные показатели рынка ГФС/изоглюкозы и конкурирующего сахара

Регион/показатель	Фактические/оценочные данные	Среднесрочная тенденция
ЕС: изоглюкоза	2024/25: производство 0,46 млн т; потребление 0,42 млн т. 2025/26: 0,46 и 0,42 млн т соответственно	К 2035 г. потребление около 2,5 кг/чел.
США: HFCS	Крупнейший мировой производитель и потребитель	К 2035 г. производство около 6,4 млн т; доля HFCS в калорийных подсластителях около 33 %
Япония и Республика Корея	Стабильный зрелый рынок	К 2035 г. около 6 кг/чел.
Ценовой фон сахара	ЕС: 510 евро/т (март 2026); London No. 5: 435,3 долл./т (август 2026, котировка на момент обзора)	Цены остаются одним из ключевых факторов конкурентоспособности ГФС

Источник: OECD–FAO [16], European Commission [19].

Данные USDA ERS по Мексике, одному из крупнейших потребителей HFCS, показывают, что внутренние поставки в пересчете на сухое вещество составили 1,372 млн т в 2013/14 г., 1,599 млн т в 2023/24 г. и 1,645 млн т в 2024/25 г.; на 2025/26 г. прогнозировалось 1,640 млн т. Динамика указывает не на равномерный рост, а на колебания спроса и последующую стабилизацию рынка [18].



Рисунок 1. Динамика поставок HFCS на внутренний рынок Мексики, 2013/14–2025/26 гг. (*2025/26 — прогноз) Источник: USDA ERS [18]

В аспекте здоровья современные данные требуют осторожной интерпретации. Систематический обзор Li и соавт. не выявил статистически значимых различий между HFCS и сахарозой по большинству изученных антропометрических и метаболических показателей, хотя отдельные маркеры воспаления требуют дальнейшего изучения [9]. Более широкий анализ метаболизма фруктозы указывает, что неблагоприятные эффекты прежде всего связаны с хронически избыточным потреблением фруктозо-содержащих сахаров и общим положительным энергетическим балансом [8]. Поэтому оценка риска должна учитывать общую долю добавленных сахаров в рационе, что соответствует рекомендациям WHO [13; 14]. При интерпретации дозозависимых эффектов важно различать изокалорийное замещение сахаров и хроническое избыточное энергетическое поступление: неблагоприятные метаболические изменения чаще связываются с избытком фруктозо-содержащих сахаров и положительным энергетическим балансом, тогда как при сопоставимых дозах HFCS и сахарозы значимые различия по большинству антропометрических и метаболических исходов не подтверждены. Ограничениями имеющихся исследований являются различия в дозах, длительности вмешательств, составе рационов и характеристиках участников, поэтому результаты нельзя автоматически экстраполировать на все уровни потребления [8; 9; 13; 14].

Для пищевой безопасности важен контроль качества исходного крахмала, ферментных препаратов, процессов очистки и условий концентрирования. При нагревании и хранении фруктозо-содержащих продуктов возможно образование 5-гидроксиметилфурфурола, поэтому технологический режим и условия хранения должны минимизировать термическое повреждение продукта [10]. Современная система контроля также предполагает прослеживаемость сырья, документированное подтверждение безопасности и корректную маркировку пищевых ингредиентов [1–3; 15].

Для Узбекистана потенциальное развитие производства ГФС целесообразно связывать не только с возможным замещением импортируемого сахара, но прежде всего с формированием цепочки глубокой переработки местного крахмалсодержащего сырья. При

этом экономическое преимущество не является универсальным и должно подтверждаться локальными расчетами, включающими качество и стоимость сырья, выход глюкозного гидролизата, ресурс фермента, энергопотребление, расход воды, логистику жидкого продукта и устойчивый спрос со стороны пищевых предприятий.

Нормативная среда Республики Узбекистан требует обеспечения качества и безопасности пищевой продукции, соблюдения технических регламентов, санитарных норм и стандартов [1; 2]. Усиление государственного управления и контроля в сфере безопасности пищевой продукции повышает значимость лабораторного контроля, прослеживаемости сырья и соблюдения требований к обращению пищевых ингредиентов [3]. Поэтому практическое внедрение технологии ГФС должно включать последовательность: оценка сырьевой базы, лабораторная отработка гидролиза и изомеризации, пилотное производство, контроль качества и безопасности, технико-экономическое сравнение с сахарозой и только после этого решение о масштабировании.

Количественные данные по Узбекистану уточняют сырьевые и рыночные предпосылки. По данным Национального комитета по статистике, производство кукурузы на зерно увеличилось с 804,8 тыс. т в 2023 г. до 895,5 тыс. т в 2024 г., что подтверждает наличие значимой местной крахмалсодержащей сырьевой базы [20]. В январе–июне 2025 г. в стране было произведено 165,5 тыс. т сахара против 227,8 тыс. т за тот же период 2024 г. и 332,6 тыс. т в 2023 г. [21]. По данным Таможенного комитета, опубликованным в марте 2026 г., импорт сахара в январе–феврале 2026 г. составил 111,4 тыс. т на 71,7 млн долл. США против 44,5 тыс. т на 22,2 млн долл. США годом ранее [24]. Официальные материалы Комитета по развитию конкуренции указывают на наличие крупных производителей «Хоразм шакар» и «Ангрен шакар»; совокупная заявленная производственная мощность сахарных предприятий превышала 900 тыс. т в год при оценочной внутренней потребности около 650 тыс. т [22]. Кроме того, государственными мерами предусмотрено поэтапное доведение производства готового сахара до 1,0 млн т в 2024–2028 гг. [23]. Эти данные показывают, что экономическая оценка ГФС для Узбекистана должна учитывать не только наличие кукурузы, но и конкуренцию с действующими сахарными мощностями и динамику импортных поставок.

Таблица 3. Показатели, характеризующие предпосылки производства ГФС в Узбекистане

Показатель	Значение	Интерпретация для ГФС
Производство кукурузы на зерно	2023: 804,8 тыс. т; 2024: 895,5 тыс. т	Потенциальная местная крахмалсодержащая сырьевая база
Производство сахара, январь–июнь	2023: 332,6 тыс. т; 2024: 227,8 тыс. т; 2025: 165,5 тыс. т	Необходимость учитывать динамику внутреннего предложения сахара
Импорт сахара, январь–февраль	2025: 44,5 тыс. т; 2026: 111,4 тыс. т	Импортная зависимость и ценовая конъюнктура влияют на точку безубыточности ГФС
Мощности сахарной промышленности	Более 900 тыс. т/год; оценочная внутренняя потребность около 650 тыс. т	ГФС должен конкурировать не только с импортом, но и с существующим местным сахаром

Показатель	Значение	Интерпретация для ГФС
Государственный ориентир	Доведение производства готового сахара до 1,0 млн т к 2028 г.	Требуется отдельное технико-экономическое сравнение ГФС и сахарозы

Источник: официальные данные и материалы Республики Узбекистан [20–24].

Для технико-экономического обоснования на уровне конкретного предприятия целесообразно рассчитывать себестоимость 1 т ГФС по сумме затрат на сырье, ферменты, энергию, воду, очистку, концентрирование, амортизацию и логистику с последующим пересчетом на эквивалент сладости и сухих веществ по отношению к сахарозе. Поскольку в открытых источниках отсутствуют проверяемые данные о выходе продукта, расходе фермента, энергопотреблении и капитальных затратах конкретного узбекского предприятия, численная оценка себестоимости в настоящем обзоре не приводится, чтобы избежать неподтвержденных расчетов. Такой расчет должен стать обязательным этапом пилотной валидации.

Ограничением настоящего исследования является отсутствие собственных экспериментальных и экономических данных по конкретному предприятию или региону Узбекистана. Перспективным направлением дальнейшей работы является испытание выбранного местного крахмалсодержащего сырья с оценкой выхода продукта, стабильности фермента, энергопотребления, качества сиропа и ориентировочной себестоимости.

Заключение

Глюкозно-фруктозные сиропы являются многофункциональными пищевыми ингредиентами, технологическая ценность которых определяется сладостью, растворимостью, влагосвязывающей способностью, влиянием на кристаллизацию, вязкость и температуру замерзания пищевых систем. Промышленная технология основана на ферментативном гидролизе крахмала и изомеризации глюкозы, а ключевым элементом процесса остается иммобилизованная глюкозо-изомераза. Мировая конкурентоспособность ГФС зависит от цен на сахар и крахмалсодержащее сырье, стоимости энергии и ферментов, логистики, торговой политики и требований к сокращению добавленных сахаров. Для Узбекистана рациональным подходом является поэтапное развитие: оценка местной сырьевой базы, лабораторная и пилотная отработка процесса, контроль качества и безопасности, технико-экономическое сопоставление с сахарозой и последующее масштабирование только при подтверждении технологической и экономической целесообразности. Ограничениями исследования являются отсутствие собственных экспериментальных данных, единой открытой статистики по производству и потреблению ГФС в Узбекистане и данных о себестоимости на уровне конкретного предприятия. Практически рекомендуется: провести пилотные испытания на местном кукурузном крахмале; определить выход сиропа, стабильность иммобилизованной глюкозо-изомеразы, расход энергии и воды; рассчитать себестоимость 1 т продукта и сравнить ее с эквивалентной стоимостью сахарозы; подтвердить показатели качества и безопасности; переходить к промышленному масштабированию только после подтверждения технологической и экономической эффективности.

Список литературы

1. Закон Республики Узбекистан от 30 августа-I «О качестве и безопасности пищевой продукции» (с последующими изменениями и дополнениями) [Электронный ресурс]. – 1997. – № 483. URL: https://lex.uz/docs/123456 (дата обращения: 31.10.2026).
2. Закон Республики Узбекистан от 3 ноября 2022 г. № ЗРУ-800 «О стандартизации» [Электронный ресурс]. URL: https://lex.uz/docs/1234567 (дата обращения: 31.10.2026).
3. Указ Президента Республики Узбекистан от 12 мая 2026 г. № УП-84 «О мерах по внедрению единого государственного управления и системы контроля в сферах безопасности пищевой продукции, фитосанитарии и ветеринарии» [Электронный ресурс]. URL: https://lex.uz/docs/9876543 (дата обращения: 31.10.2026).
4. Bickerstaff G.F. Immobilization of Enzymes and Cells. Totowa: Humana Press. – 1997. – 352 P.
5. European Commission. Sugar Market Observatory: market data and short-term analysis. Brussels: European Commission. – C. 45–58. – 2026.
6. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Sugar: market overview and Food Outlook materials. C. 23–35. – Rome: FAO, 2026.
7. Gao D.-M., Zhang X., Liu H., Fujino H., Lei T., Sun F., Zhu J., Huhe T. Critical approaches in the catalytic transformation of sugar isomerization and epimerization after Fischer–History, challenges, and prospects // Green Energy & Environment. – 2024. – T. 9, № 3. – P. 435–453. – DOI: 10.1016/j.gee.2023.02.003.
8. Jung S., Bae H., Song W.-S., Jang C. Dietary Fructose and Fructose-Induced Pathologies // Annual Review of Nutrition. – 2022. – T. 42. – P. 45–66. – DOI: 10.1146/annurev-nutr-062220-025831.
9. Li X., Luan Y., Li Y., Ye S., Wang G., Cai X., Liang Y., Kord Varkaneh H., Luan Y. The effect of high-fructose corn syrup vs. sucrose on anthropometric and metabolic parameters: a systematic review and meta-analysis // Frontiers in Nutrition. – 2022. – T. 9. – DOI: 10.3389/fnut.2022.1013310.
10. Morales F.J. Hydroxymethylfurfural (HMF) and related compounds // The Maillard Reaction in Food Chemistry. Vienna: Springer. – 1999. – P. 135–154.
11. OECD–FAO. Agricultural Outlook 2024–2033. Chapter 5: Sugar. – Paris/Rome: OECD Publishing and Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2024.
12. White J.S. Straight talk about high-fructose corn syrup: what it is and what it ain’t // The American Journal of Clinical Nutrition. – 2008. – T. 88, № 6. – DOI: 10.3945/ajcn.2008.25825B.
13. World Health Organization. Carbohydrate intake for adults and children: WHO guideline. P. 42–55. – Geneva: WHO, 2023.
14. World Health Organization. Guideline: Sugars intake for adults and children. – Geneva: WHO, 2015. – 49 P.
15. World Health Organization. Food additives: fact sheet. P. 12–18. – Geneva: WHO, 2023.

16. OECD–FAO. Agricultural Outlook 2026–2035. Chapter 4: Sugar. C. 89–115. – Paris/Rome: OECD Publishing and Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2026.
17. U.S. Department of Agriculture, Economic Research Service. Sugar and Sweeteners Yearbook Tables. Washington, DC: USDA ERS, updated. – 2026.
18. U.S. Department of Agriculture, Economic Research Service. Sugar and Sweeteners Outlook: September 2025. SSS-M-445. Washington, DC: USDA ERS, 2025. P. 5–22.
19. European Commission, Directorate-General for Agriculture and Rural Development. DG AGRI Dashboard: Sugar; EU Balance Sheet for Sugar and Isoglucose. P. 20–33. – Brussels: European Commission, 2026.
20. Национальный комитет Республики Узбекистан по статистике. Производство кукурузы на зерно во всех категориях хозяйств: официальные статистические данные. – Ташкент, 2026. – Обновлено 28.04 [Электронный ресурс]. URL: https://stat.uz/open-data/corn-2026.xlsx (дата обращения: 31.10.2026).
21. Национальный комитет Республики Узбекистан по статистике. За 6 месяцев произведено 165,5 тыс. тонн сахара [Электронный ресурс]: пресс-релиз / Нац. ком. Респ. Узбекистан по статистике. – Ташкент, 2025. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. – Загл. с экрана.
22. Комитет по развитию конкуренции и защите прав потребителей Республики Узбекистан. Официальная информация о производственных мощностях предприятий «Хоразм шакар» и «Ангрен шакар» [Электронный ресурс] / Ком. по развитию конкуренции и защите прав потребителей Респ. Узбекистан. – Ташкент. – 2023.
23. Указ Президента Республики Узбекистан от 16 февраля 2024 г. № УП-36. О дополнительных мерах по обеспечению продовольственной безопасности в республике [Электронный ресурс]: Указ Президента Респ. Узбекистан от 16 февр. – Ташкент. – 2024. – № УП–36.
24. Данные Таможенного комитета Республики Узбекистан об импорте сахара за январь–февраль [Электронный ресурс] / Таможенный комитет Респ. Узбекистан. // UzDaily: информ.-аналит. портал. – 2026.

References

1. Law of the Republic of Uzbekistan dated August 30, 1997,-I “On the Quality and Safety of Food Products” (with subsequent amendments and additions). [Электронный ресурс]. – No. 483. – URL: https://lex.uz/docs/123456 (accessed: 31.10.2026). (In Russ.).
2. Law of the Republic of Uzbekistan dated November 3, 2022, No. ZRU-800 “On Standardization”. [Электронный ресурс]. – URL: https://lex.uz/docs/1234567 (accessed: 31.10.2026). (In Russ.).
3. Decree of the President of the Republic of Uzbekistan dated May 12, 2026, No. UP-84 “On Measures to Introduce a Unified State Management and Control System in the Fields of Food Product Safety, Phytosanitary and Veterinary Control”. [Электронный ресурс]. – URL: https://lex.uz/docs/9876543 (accessed: 31.10.2026). (In Russ.).
4. Bickerstaff G.F. Immobilization of Enzymes and Cells. – Totowa: Humana Press, 1997. – 352 P.

5. European Commission. Sugar Market Observatory: Market Data and Short-Term Analysis. P. 45–58. – Brussels: European Commission, 2026.
6. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Sugar: Market Overview and Food Outlook Materials. P. 23–35. – Rome: FAO, 2026.
7. Gao D.-M., Zhang X., Liu H., Fujino H., Lei T., Sun F., Zhu J., Huhe T. Critical Approaches in the Catalytic Transformation of Sugar Isomerization and Epimerization after Fischer–History, Challenges, and Prospects // Green Energy & Environment. – 2024. – Vol. 9, No. 3. – P. 435–453. – DOI: 10.1016/j.gee.2023.02.003.
8. Jung S., Bae H., Song W.-S., Jang C. Dietary Fructose and Fructose-Induced Pathologies // Annual Review of Nutrition. – 2022. – Vol. 42. – P. 45–66. – DOI: 10.1146/annurev-nutr-062220-025831.
9. Li X., Luan Y., Li Y., Ye S., Wang G., Cai X., Liang Y., Kord Varkaneh H., Luan Y. The Effect of High-Fructose Corn Syrup vs. Sucrose on Anthropometric and Metabolic Parameters: A Systematic Review and Meta-Analysis // Frontiers in Nutrition. – 2022. – Vol. 9. – DOI: 10.3389/fnut.2022.1013310.
10. Morales F.J. Hydroxymethylfurfural (HMF) and Related Compounds // The Maillard Reaction in Food Chemistry. – Vienna: Springer, 1999. – P. 135–154.
11. OECD–FAO. Agricultural Outlook 2024–2033. Chapter 5: Sugar. – Paris/Rome: OECD Publishing and Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2024.
12. White J.S. Straight Talk about High-Fructose Corn Syrup: What It Is and What It Ain’t // The American Journal of Clinical Nutrition. – 2008. – Vol. 88, No. 6. – DOI: 10.3945/ajcn.2008.25825B.
13. World Health Organization. Carbohydrate Intake for Adults and Children: WHO Guideline. P. 42–55. – Geneva: WHO, 2023.
14. World Health Organization. Guideline: Sugars Intake for Adults and Children. – Geneva: WHO, 2015. – 49 P.
15. World Health Organization. Food Additives: Fact Sheet. P. 12–18. – Geneva: WHO, 2023.
16. OECD–FAO. Agricultural Outlook 2026–2035. Chapter 4: Sugar. P. 89–115. – Paris/Rome: OECD Publishing and Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2026.
17. U.S. Department of Agriculture, Economic Research Service. Sugar and Sweeteners Yearbook Tables. Washington, DC: USDA ERS, updated. – 2026.
18. U.S. Department of Agriculture, Economic Research Service. Sugar and Sweeteners Outlook: September 2025. SSS-M-445. Washington, DC: USDA ERS, 2025. P. 5–22.
19. European Commission, Directorate-General for Agriculture and Rural Development. DG AGRI Dashboard: Sugar; EU Balance Sheet for Sugar and Isoglucose. P. 20–33. – Brussels: European Commission, 2026.
20. National Statistics Committee of the Republic of Uzbekistan. [Corn Grain Production in All Categories of Farms: Official Statistical Data]. Tashkent, 2026. Updated: 28.04.2026. [Электронный ресурс]. – URL: https://stat.uz/open-data/corn-2026.xlsx (accessed: 31.10.2026). (In Russ.).

21. National Statistics Committee of the Republic of Uzbekistan. [In 6 Months, 165.5 Thousand Tons of Sugar Were Produced]: Press Release. Tashkent, 2025. 1 electronic optical disc (CD-ROM); 12 cm. Title from screen. Text: electronic. (In Russ.).
22. Committee for the Development of Competition and Protection of Consumer Rights of the Republic of Uzbekistan. [Official Information on the Production Capacities of the “Khorezm Shakar” and “Angren Shakar” Enterprises]. Tashkent, 2023. (In Russ.).
23. Decree of the President of the Republic of Uzbekistan dated February 16, 2024, No. UP-36 “On Additional Measures to Ensure Food Security in the Republic”. Tashkent, 2024. (In Russ.).
24. Customs Committee of the Republic of Uzbekistan. [Data on Sugar Imports for January–February 2026] // UzDaily: Information and Analytical Portal. – 2026. (In Russ.).

МИКРОБИОЛОГИЯ И ВИРУСОЛОГИЯ

Статья поступила в редакцию: 07.10.2026
Статья принята к публикации: 20.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 618.19 – 006.6+616.5+579.86

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23590

Микробиоценоз кожи молочных желез у женщин репродуктивного возраста, больных раком молочной железы

Эркинова Нозима Равшанжановна
докторант (PhD)
кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии,
Ташкентский государственный медицинский университет
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nozima.erkinova96@mail.ru

Мухамедов Иламан Мухамедович
д-р мед. наук, проф., проф.
кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии,
Ташкентский государственный медицинский университет
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: dr.ilaman@mail.ru

Skin microbiocenosis of the mammary glands in women of reproductive age with breast cancer

Erkinova Nozima Ravshanjanovna
PhD doctoral student
Department of Microbiology,
Virology and Immunology, Tashkent State Medical University
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Mukhamedov Ilaman Mukhamedovich
doctor of Medical Sciences, Professor, Professor
of the Department of Microbiology,
Virology and Immunology, Tashkent State Medical University
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Эркинова Н.Р., Мухамедов И.М. Микробиоценоз кожи молочных желез у женщин репродуктивного возраста, больных раком молочной железы // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23590

Аннотация

Кожа является важным барьерным органом, а её нормальная микрофлора обеспечивает колонизационную резистентность. Данные о микробиоценозе кожи молочных желёз у женщин репродуктивного возраста, больных раком молочной железы (РМЖ), ограничены. Цель исследования — сравнительная оценка качественного и количественного состава микробиоты кожи поражённой и контралатеральной клинически интактной молочной железы у пациенток репродуктивного возраста с РМЖ после курса химиотерапии. Обследованы 82 женщины 20–50 лет с морфологически подтверждённым РМЖ III–IV стадии. Смывы с 1 см² кожи брали по методу Williamson и Kligman с посевом на кровяной агар, желточно-солевой агар, среды Эндо и Сабуро; обсеменённость выражали в КОЕ/см². Частоту выделения сравнивали критерием χ^2 (точным критерием Фишера), обсеменённость — t-критерием Стьюдента. С каждого участка выделено по 182 штамма 15 групп микроорганизмов. Преобладали стафилококки (48,4 % на интактной и 51,1 % на поражённой коже), доля гемолитически активных стафилококков составила 33 % и 41 % соответственно. На поражённой коже реже выделялись микрококки (4,4 % против 11,0 %; p = 0,030), а обсеменённость *Candida albicans* была выше (21,0±0,6 против 18,0±0,6 КОЕ/см²; p = 0,001); кроме того, здесь выделялись грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium* и актиномицеты. По остальным группам различий не выявлено. Полученные данные указывают на снижение доли комменсальной микрофлоры и усиление грибковой колонизации кожи в зоне опухолевого поражения и требуют подтверждения в исследованиях с контрольной группой здоровых женщин.

Abstract

The normal skin microflora provides colonization resistance, but data on the skin microbiocenosis of the mammary glands in women of reproductive age with breast cancer are limited. The aim was to compare the skin microbiota of the affected and the contralateral clinically intact breast in women of reproductive age with breast cancer after chemotherapy. Eighty-two women aged 20–50 years with stage III–IV breast cancer were examined. Swabs from 1 cm² of skin (Williamson–Kligman technique) were cultured on blood agar, egg-yolk salt agar, Endo and Sabouraud media; microbial density was expressed in CFU/cm². Isolation frequencies were compared using the χ^2 or Fisher’s exact test, and densities using Student’s t-test. From each site, 182 strains of 15 microbial groups were isolated. Staphylococci predominated (48.4 % on intact and 51.1 % on affected skin); 33 % and 41 % of them, respectively, were hemolytic. On affected skin, micrococci were isolated less frequently (4.4 % vs 11.0 %; p = 0.030) and the density of *Candida albicans* was higher (21.0±0.6 vs 18.0±0.6 CFU/cm²; p = 0.001); *Aspergillus*, *Penicillium* and actinomycetes were also isolated there. The other groups did not differ. The findings suggest a decrease in commensal microflora and increased fungal colonization of tumor-affected skin and require confirmation in studies with a healthy control group.

Ключевые слова: рак молочной железы, микробиоценоз кожи, Staphylococcus, Micrococcus, Candida albicans, колонизационная резистентность, химиотерапия.

Keywords: breast cancer, skin microbiocenosis, Staphylococcus, Micrococcus, Candida albicans, colonization resistance, chemotherapy.

Введение

Рак молочной железы (РМЖ) является наиболее распространённым злокачественным новообразованием у женщин и одной из основных причин их онкологической смертности [6]. Кожа — важный барьерный орган, а её нормальная микрофлора обеспечивает колонизационную резистентность и препятствует заселению кожи условно-патогенными микроорганизмами [1, 5].

В последние годы микробиота молочной железы изучается как самостоятельный биотоп [7, 9, 12]. Дисбиоз рассматривается как один из факторов канцерогенеза, реализующийся через хроническое воспаление, нарушение метаболизма эстрогенов и повреждение ДНК [4, 8, 10]. Роль кожной микробиоты молочной железы изучена значительно меньше: нарушение её состава ассоциировано как со злокачественными, так и с доброкачественными заболеваниями молочной железы, и она рассматривается как возможный модифицируемый фактор риска [11].

На кожную микробиоту способна влиять и противоопухолевая терапия: в ходе лучевой терапии кожный микробиом больных РМЖ динамически меняется в связи с выраженностью кожной токсичности [3], а ранее нами показано влияние цитостатиков на микробные изоляты половых путей больных РМЖ in vitro [2]. Данные о кожном микробиоценозе молочной железы после химиотерапии у женщин репродуктивного возраста в литературе практически отсутствуют.

Целью настоящего исследования явилась сравнительная оценка качественного и количественного состава микробиоценоза кожи поражённой и контралатеральной клинически интактной молочной железы у пациенток репродуктивного возраста с раком молочной железы после курса химиотерапии.

Материалы и методы

Проведено одномоментное сравнительное исследование. Обследованы 82 женщины фертильного возраста (20–50 лет) с морфологически подтверждённым диагнозом РМЖ, находившиеся на стационарном лечении в отделении торакальной онкохирургии Ташкентского городского филиала Республиканского специализированного научно-практического медицинского центра онкологии и радиологии в период с июня по октябрь 2025 г. У всех пациенток диагностирована III–IV стадия заболевания. Материал для исследования забирали после проведённого курса химиотерапии.

Критерии включения: возраст 20–50 лет, морфологически верифицированный РМЖ III–IV стадии, завершённый курс химиотерапии, наличие письменного информированного добровольного согласия. Критерии исключения: приём системных антибактериальных препаратов в период, предшествующий обследованию; лучевая терапия на область молочной железы; изъязвление опухоли с выходом на кожу; сопутствующие заболевания кожи (экзема, псориаз и др.); нанесение антисептиков или наружных лекарственных средств на кожу молочной железы.

В качестве внутреннего контроля использовали кожу контралатеральной клинически интактной молочной железы той же пациентки; контрольная группа здоровых женщин не формировалась. Забор материала проводился с разрешения администрации лечебного учреждения; у всех пациенток было получено письменное информированное добровольное согласие на участие в исследовании.

Материал забирали с поверхности кожи поражённой молочной железы и с симметричного участка кожи контралатеральной клинически интактной молочной железы стерильными ватными тампонами, смоченными питательным бульоном, по методу Williamson и Kligman. Смыв производили с участка кожи площадью 1 см², ограниченного стерильным трафаретом с окном 1×1 см. Образцы помещали в стерильные транспортные контейнеры и доставляли в микробиологическую лабораторию в течение 2 ч в соответствии с правилами транспортировки биологического материала.

Материал высевали на кровяной агар, желточно-солевой агар, среду Эндо и агар Сабуро. Посевы инкубировали при температуре 37 °C в течение 48 ч, посевы на агаре Сабуро — в течение 72 ч.

Все выросшие колонии окрашивали по Граму; выделенные культуры идентифицировали по культуральным, морфологическим, биохимическим и антигенным свойствам. Гемолитическую активность стафилококков оценивали по наличию зоны гемолиза вокруг колоний на кровяном агаре. Грибы идентифицировали по характеру роста на агаре Сабуро и морфологическим признакам. Степень микробной обсеменённости оценивали по количеству колониеобразующих единиц на 1 см² поверхности кожи (КОЕ/см²).

Статистическую обработку проводили с использованием библиотеки SciPy (Python). Количественные показатели представлены в виде M±m (среднее ± стандартная ошибка среднего). Частоту выделения отдельных групп микроорганизмов (долю от общего числа штаммов, выделенных с данного участка) на интактных и поражённых участках сравнивали с помощью критерия χ^2 Пирсона с поправкой Йейтса, при ожидаемых частотах менее 5 — точного критерия Фишера; среднюю обсеменённость — с помощью t-критерия Стьюдента для неравных дисперсий (Уэлча). Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.

Результаты и обсуждения

С кожи интактных и поражённых участков выделено по 182 штамма микроорганизмов, относящихся к 15 группам (табл. 1, рис. 1). Ведущее место на обоих участках занимали представители рода *Staphylococcus*: 88 штаммов (48,4 %) на интактной коже и 93 штамма (51,1 %) на поражённой ($p = 0,67$). Наиболее часто выделялся *S. aureus* (19,2 % и 22,5 % соответственно), далее *S. epidermidis* (12,6 % и 14,3 %) и *S. haemolyticus* (по 8,8 %). Доля гемолитически активных штаммов составила 33 % от числа стафилококков, выделенных с интактной кожи, и 41 % — с поражённой.

На поражённых участках статистически значимо реже выделялись микрококки (4,4 % против 11,0 %; $p = 0,030$); доля *Corynebacterium* spp. (8,8 % против 12,1 %) и *S. hominis* (1,1 % против 3,8 %) также была ниже, однако эти различия не достигли статистической значимости. *Candida albicans* выделялась на поражённой коже чаще (21,4 % против 14,3 %; p

= 0,101), а средняя обсеменённость ею была статистически значимо выше (21,0±0,6 против 18,0±0,6 КОЕ/см²; p = 0,001). Кроме того, на поражённых участках выделялись актиномицеты и плесневые грибы родов *Aspergillus* и *Penicillium*, не включённые в табл. 1.

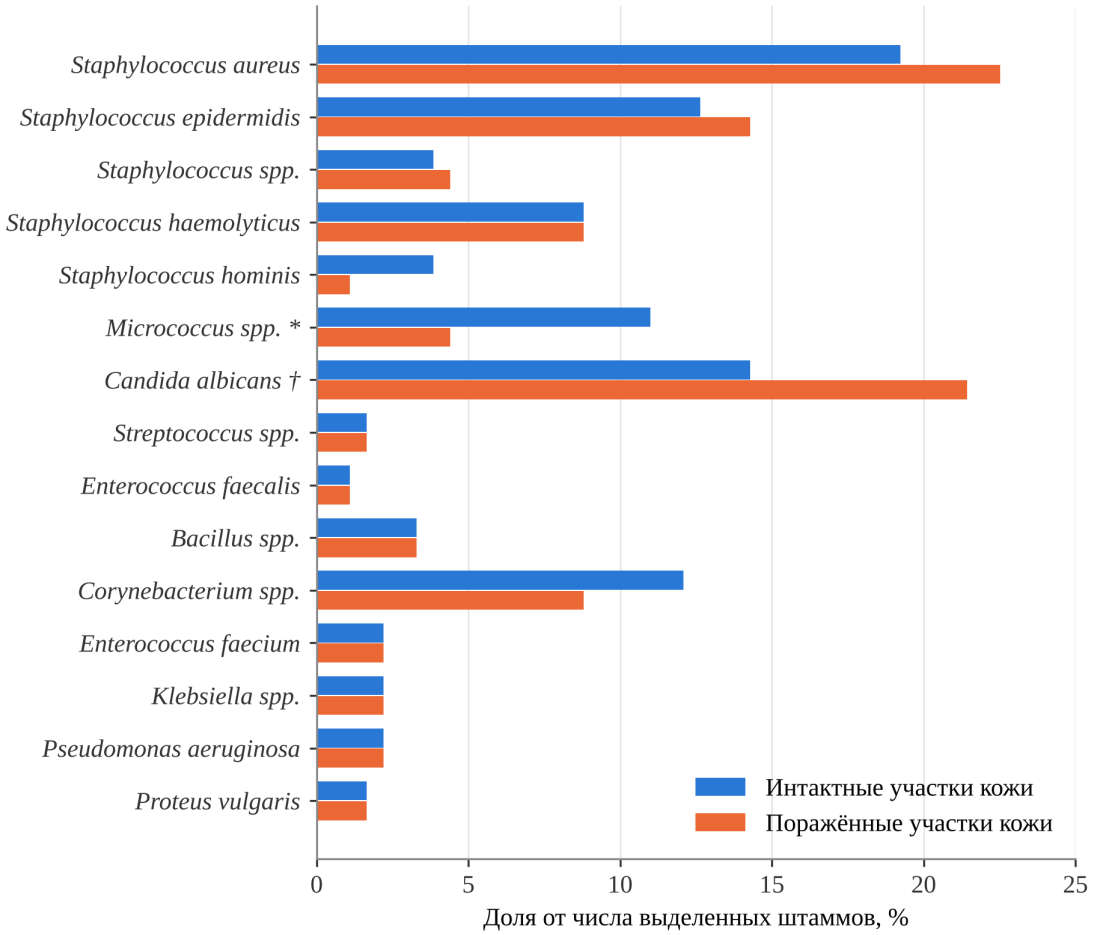
Частота выделения и обсеменённость грамотрицательных бактерий (*Klebsiella* spp., *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*), энтерококков, стрептококков и *Bacillus* spp. на интактных и поражённых участках не различались (p > 0,05). Средняя обсеменённость отдельных групп варьировала от 18,0–21,0 КОЕ/см² (*C. albicans*) до 617–619 КОЕ/см² (*Streptococcus* spp., *E. faecium*).

Таблица 1. Частота выделения и обсеменённость микроорганизмов на интактных и поражённых участках кожи молочной железы у женщин репродуктивного возраста с РМЖ (n = 82)

Группа микроорганизмов	Интактные участки кожи		Поражённые участки кожи		p_1	p_2
	абс. (%)	КОЕ/см²	абс. (%)	КОЕ/см²		
Staphylococcus aureus	35 (19,2)	410,2±20,1	41 (22,5)	420,0±24,0	0,519	0,755
Staphylococcus epidermidis	23 (12,6)	175,2±6,0	26 (14,3)	180,0±7,0	0,759	0,605
Staphylococcus spp.	7 (3,8)	65,3±3,0	8 (4,4)	66,0±3,0	1,000	0,872
Staphylococcus haemolyticus	16 (8,8)	90,0±6,0	16 (8,8)	90,2±6,0	1,000	0,981
Staphylococcus hominis	7 (3,8)	101,0±0,7	2 (1,1)	118,0±12,0	0,174*	0,391
Micrococcus spp.	20 (11,0)	88,1±12,0	8 (4,4)	115,0±8,0	**0,030**	0,074
Candida albicans	26 (14,3)	18,0±0,6	39 (21,4)	21,0±0,6	0,101	**0,001**
Streptococcus spp.	3 (1,6)	619,0±0,3	3 (1,6)	617,0±62,0	1,000*	0,977
Enterococcus faecalis	2 (1,1)	518,0±20,0	2 (1,1)	519,0±20,0	1,000*	0,975
Bacillus spp.	6 (3,3)	102,0±9,0	6 (3,3)	102,0±9,0	1,000	1,000
Corynebacterium spp.	22 (12,1)	124,0±5,0	16 (8,8)	125,0±5,0	0,391	0,888
Enterococcus faecium	4 (2,2)	617,0±62,0	4 (2,2)	617,0±62,0	1,000*	1,000
Klebsiella spp.	4 (2,2)	37,1±0,8	4 (2,2)	37,1±0,9	1,000*	1,000
Pseudomonas aeruginosa	4 (2,2)	38,1±5,0	4 (2,2)	37,2±5,0	1,000*	0,903
Proteus vulgaris	3 (1,6)	111,0±7,0	3 (1,6)	112,0±7,0	1,000*	0,924
Всего	**182 (100)**	—	**182 (100)**	—	—	—

*Примечание: абс. — число штаммов; % — доля от общего числа штаммов, выделенных с соответствующего участка (по 182); КОЕ/см² — M±m; p_1 — сравнение частоты выделения (критерий χ^2 с поправкой Йейтса, * — точный критерий Фишера); p_2 — сравнение обсеменённости (t-критерий Уэлча); полужирным выделены статистически значимые различия (p < 0,05). Помимо указанных групп, на поражённых участках выделялись актиномицеты и грибы родов Aspergillus и Penicillium.*

Распределение выделенных групп микроорганизмов на интактных и поражённых участках кожи представлено на рис. 1.



* p = 0,030 (частота выделения); † p = 0,001 (обсеменённость, КОЕ/см²)

Рисунок 1. Частота выделения микроорганизмов на интактных и поражённых участках кожи молочной железы (% от числа выделенных штаммов, n = 182 на каждом участке)

Полученные данные показывают, что состав культивируемой микробиоты кожи поражённой и контралатеральной молочной железы после курса химиотерапии в целом сходен: на обоих участках выделены одни и те же 15 групп микроорганизмов с преобладанием стафилококков. Это согласуется с представлениями о стафилококках, коринебактериях и микрококках как об основных компонентах аутохтонной микрофлоры кожи, состав которой определяется прежде всего физиологическими особенностями участка тела [5]. Сходство двух участков может отражать и системное воздействие химиотерапии на весь кожный покров, поэтому интактная кожа той же пациентки служит лишь относительным контролем.

Вместе с тем на поражённых участках выявлены различия, характерные для снижения колонизационной резистентности: уменьшение доли микрококков и коринебактерий и усиление грибковой колонизации (более высокая обсеменённость *C. albicans*, выделение *Aspergillus* и *Penicillium*). Комменсальная микрофлора кожи участвует в поддержании её барьерной функции и местного иммунного гомеостаза, а нарушение состава кожной микробиоты рассматривается как возможный модифицируемый фактор риска заболеваний молочной железы [5, 11]. Увеличение доли гемолитически активных стафилококков на поражённой коже (41 % против 33 %) может указывать на селекцию штаммов с более

выраженными факторами патогенности в зоне опухолевого процесса, однако без статистической оценки этого показателя и молекулярной характеристики штаммов данный вывод носит предварительный характер.

Сопоставление с данными литературы ограничено тем, что большинство работ посвящено микробиоте ткани, а не кожи молочной железы, и выполнено молекулярно-генетическими методами. По данным C. Urbaniak и соавт., в ткани молочной железы больных РМЖ повышено относительное содержание *Bacillus*, *Enterobacteriaceae* и *Staphylococcus*, тогда как *Corynebacterium* и *Micrococcus* представлены в меньшей степени [9]; T.J. Hieken и соавт. описали различия микробиоты ткани при доброкачественных и злокачественных заболеваниях молочной железы [7], C. Xuan и соавт. — между опухолевой и парной неизменённой тканью [12]. Снижение доли микрококков и коринебактерий на поражённой коже в нашем исследовании совпадает по направленности с данными C. Urbaniak и соавт., тогда как частота *Bacillus* spp. и энтеробактерий на двух участках не различалась, что может быть связано как с различиями биотопов (кожа и ткань железы), так и с ограниченной чувствительностью культурального метода.

Существенным фактором, способным влиять на кожную микробиоту, является противоопухолевая терапия. Показано, что в ходе лучевой терапии состав кожного микробиома у больных РМЖ динамически меняется и ассоциирован с кожной токсичностью [3]; ранее нами установлено, что цитостатики, применяемые при химиотерапии РМЖ, влияют на микробные изоляты половых путей in vitro [2]. Поскольку материал в настоящем исследовании забирали после курса химиотерапии, выявленные особенности могут отражать суммарное влияние опухолевого процесса и лечения; разделить эти факторы при выбранном дизайне невозможно.

Ограничения исследования: отсутствие контрольной группы здоровых женщин и обследования до начала лечения; сравнение участков проведено на уровне штаммов без учёта парного характера данных; в исследование включены только пациентки с III–IV стадией РМЖ; не проводилась стратификация по молекулярному подтипу РМЖ и схеме химиотерапии; культуральный метод не позволяет выявить анаэробные и некультивируемые таксоны; доля гемолитически активных стафилококков не подвергалась статистической оценке.

Заключение

1. Микробиота кожи как интактной, так и поражённой молочной железы у женщин репродуктивного возраста с РМЖ после курса химиотерапии представлена 15 группами микроорганизмов с преобладанием рода *Staphylococcus* (48,4 % и 51,1 % штаммов соответственно).

2. На коже в зоне опухолевого поражения реже выделялись микрококки ($p = 0{,}030$) и выше была обсеменённость *Candida albicans* ($p = 0{,}001$); дополнительно выделялись актиномицеты и грибы родов *Aspergillus* и *Penicillium*. По остальным группам микроорганизмов различий не выявлено.

3. Новизна работы состоит в сравнительной характеристике культивируемой микробиоты кожи поражённой и контралатеральной молочной железы у одних и тех же пациенток репродуктивного возраста после химиотерапии.

4. Перспективными направлениями являются обследование пациенток до начала и в динамике лечения, включение контрольной группы здоровых женщин, оценка связи кожной микробиоты с молекулярным подтипом РМЖ, кожной токсичностью терапии и прогнозом, а также применение молекулярно-генетических методов.

Список литературы

1. Мухамедов И.М. и др. Микроэкология важнейших биотопов тела человека. – Ташкент. – 2007. – 461 с.
2. Мухамедов И.М., Эркинова Н.Р. Характеристика чувствительности микробов, выделенных из гениталий женщин больных раком грудной железы, к препаратам, используемым при химиотерапии, в условиях in vitro // Журнал гуманитарных и естественных наук. – 2026. – № 1 (32). – С. 216–219. URL: https://journals.tnmu.uz/index.php/gtfj/article/view/4595.
3. Bai J., Gong C., Hu Y.J., Bruner D.W., Torres M.A., Buchwald Z.S., Lin J.Y. Skin Microbiome, Inflammation, and Skin Toxicities in Women With Breast Cancer Receiving Moderately Hypofractionated Radiation Therapy // International Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics. – 2025. – Т. 122, № 5. – P. 1175–1185.
4. Bose C. Breast cancer and microbiome: a systematic review // BMC Women’s Health. – 2025. – Т. 25, № 1. – Art. 438. – DOI: 10.1186/s12905-025-03843-8.
5. Byrd A.L., Belkaid Y., Segre J.A. The human skin microbiome // Nature Reviews Microbiology. – 2018. – Т. 16, № 3. – P. 143–155. – DOI: 10.1038/nrmicro.2017.157.
6. Giaquinto A.N., Sung H., Miller K.D. et al. Breast Cancer Statistics // CA: A Cancer Journal for Clinicians. – 2024. – Т. 74, № 1. – P. 12–49. – DOI: 10.3322/caac.21868.
7. Hieken T.J., Chen J., Hoskin T.L. et al. The Microbiome of Aseptically Collected Human Breast Tissue in Benign and Malignant Disease // Scientific Reports. – 2016. – Т. 6. – Art. 30751. – DOI: 10.1038/srep30751.
8. Singh P.K., Rathi D., Shweliya M.A. et al. The interplay of the microbiome and breast cancer: beyond the gut: a narrative review // Annals of Medicine & Surgery. – 2025. – Т. 87. – P. 8496–8507. – DOI: 10.1097/MS9.0000000000004108.
9. Urbaniak C., Gloor G.B., Brackstone M., Scott L., Tangney M., Reid G. The Microbiota of Breast Tissue and Its Association with Breast Cancer // Applied and Environmental Microbiology. – 2016. – Т. 82, № 16. – P. 5039–5048. – DOI: 10.1128/AEM.01235-16.
10. Wang J., Xu D., Hu S., Zheng B., Chen Y., Pan T. The impact of microbiome on breast cancer and regulatory strategies // Microorganisms. – 2024. – Т. 12, № 1. – DOI: 10.3390/microorganisms12010075.
11. Wang K., Nakano K., Naderi N., Bajaj-Elliott M., Mosahebi A. Is the skin microbiota a modifiable risk factor for breast disease?: A systematic review // Breast. – 2021. – Т. 59. – P. 279–285. – DOI: 10.1016/j.breast.2021.07.014.

12. Xuan C., Shamonki J.M., Chung A., Dinome M.L., Chung M., Sieling P.A., Lee D.J. Microbial Dysbiosis Is Associated with Human Breast Cancer // PLoS One. – 2014. – T. 9, № 1. – DOI: 10.1371/journal.pone.0083744.

References

1. Mukhamedov I.M. i dr. [Microecology of the most important biotopes of the human body]. – Tashkent. – 2007. (In Russ.).
2. Mukhamedov I.M., Erkinova N.R. [Characterization of the sensitivity of microbes isolated from the genitalia of women with breast cancer to drugs used in chemotherapy under in vitro conditions] // Zhurnal gumanitarnykh i estestvennykh nauk. – 2026. – No. 1 (32) [Электронный ресурс]. – URL: https://journals.tnmu.uz/index.php/gtfj/article/view/4595 (accessed: 20.10.2026). (In Russ.).
3. Bai J., Gong C., Hu Y.J., Bruner D.W., Torres M.A., Buchwald Z.S., Lin J.Y. Skin Microbiome, Inflammation, and Skin Toxicities in Women With Breast Cancer Receiving Moderately Hypofractionated Radiation Therapy // International Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics. – 2025. – Vol. 122, No. 5. – P. 1175–1185.
4. Bose C. Breast cancer and microbiome: a systematic review // BMC Women's Health. – 2025. – Vol. 25, No. 1. – Art. 438. – DOI: 10.1186/s12905-025-03843-8.
5. Byrd A.L., Belkaid Y., Segre J.A. The human skin microbiome // Nature Reviews Microbiology. – 2018. – Vol. 16, No. 3. – P. 143–155. – DOI: 10.1038/nrmicro.2017.157.
6. Giaquinto A.N., Sung H., Miller K.D. et al. Breast Cancer Statistics // CA: A Cancer Journal for Clinicians. – 2024. – Vol. 74, No. 1. – P. 12–49. – DOI: 10.3322/caac.21868.
7. Hieken T.J., Chen J., Hoskin T.L. et al. The Microbiome of Aseptically Collected Human Breast Tissue in Benign and Malignant Disease // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – Art. 30751. – DOI: 10.1038/srep30751.
8. Singh P.K., Rathi D., Shweliya M.A. et al. The interplay of the microbiome and breast cancer: beyond the gut: a narrative review // Annals of Medicine & Surgery. – 2025. – Vol. 87. – P. 8496–8507. – DOI: 10.1097/MS9.0000000000004108.
9. Urbaniak C., Gloor G.B., Brackstone M., Scott L., Tangney M., Reid G. The Microbiota of Breast Tissue and Its Association with Breast Cancer // Applied and Environmental Microbiology. – 2016. – Vol. 82, No. 16. – P. 5039–5048. – DOI: 10.1128/AEM.01235-16.
10. Wang J., Xu D., Hu S., Zheng B., Chen Y., Pan T. The impact of microbiome on breast cancer and regulatory strategies // Microorganisms. – 2024. – Vol. 12, No. 1. – DOI: 10.3390/microorganisms12010075.
11. Wang K., Nakano K., Naderi N., Bajaj-Elliott M., Mosahebi A. Is the skin microbiota a modifiable risk factor for breast disease?: A systematic review // Breast. – 2021. – Vol. 59. – P. 279–285. – DOI: 10.1016/j.breast.2021.07.014.
12. Xuan C., Shamonki J.M., Chung A., Dinome M.L., Chung M., Sieling P.A., Lee D.J. Microbial Dysbiosis Is Associated with Human Breast Cancer // PLoS One. – 2014. – Vol. 9, No. 1. – DOI: 10.1371/journal.pone.0083744.

ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Статья поступила в редакцию: 25.09.2026
Статья принята к публикации: 12.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 631.86+628.336.6

Изменение содержания органических и гумусовых веществ в органоминеральных удобрениях на основе осадков сточных вод

Амонова Наргиза Мухтаровна
и. о. доц.
кафедры медицинской и биологической химии
Бухарский государственный медицинский институт
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: amonova.nargiza@bsmi.uz

Темиров Уктам Шавкатович
д-р техн. наук, проф.
кафедры химической технологии
Навоийский государственный горно-технологический университет
Республика Узбекистан, г. Навои

Жураев Илхом Икромович
PhD, доц.
кафедры химической технологии
Навоийский государственный горно-технологический университет
Республика Узбекистан, г. Навои

Changes in the content of organic and humic substances in sewage sludge-based organomineral fertilizers

Amonova Nargiza Mukhtarovna
Acting Associate Professor
Department of Medical and Biological Chemistry
Bukhara State Medical Institute
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Temirov Uktam Shavkatovich
doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Chemical Technology
Navoi State University of Mining and Technologies
Republic of Uzbekistan, Navoi

Библиографическое описание: Амонова Н.М., Темиров У.Ш., Жураев И.И. Изменение содержания органических и гумусовых веществ в органоминеральных удобрениях на основе осадков сточных вод // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23547

Djuraev Ilhom Ikromovich
PhD in Technical Sciences, Associate Professor
Department of Chemical Technology
Navoi State University of Mining and Technologies
Republic of Uzbekistan, Navoi

Аннотация

Объектом исследования являлись осадки сточных вод (ОСВ) цеха биохимической очистки АО «Навоиазот» и шламовый фосфорит (ШФ) Центральных Кызылкумов. Методология работы включает сернокислотную активацию ШФ (30–70 % от стехиометрии на CaO) с последующим смешиванием с ОСВ (соотношения 100:10–100:40), определение органического вещества методом прокаливания (550 °C), гумусовых веществ — по методу И.В. Тюрина (ГОСТ 26213–91), аминокислотного состава — методом ВЭЖХ (Agilent 1200 DAD) и фазового состава — методом дифрактометрического анализа.

Установлено, что 71,83 % сухого вещества ОСВ представлено органическими соединениями, в составе которых идентифицированы гуминовые кислоты (8,82 %), фульвокислоты (21,61 %), водорастворимые органические вещества (6,16 %) и 16 аминокислот (суммарно 2,02 % на естественную влажную массу). При изменении массового соотношения ОСВ:АШФ от 100:10 до 100: 40 содержание органического вещества в удобрении снижается с 42,16 до 24,10 %, а гумусовых веществ — с 23,33 до 13,33 % (при норме кислоты 30 %). Увеличение нормы кислоты с 30 до 70 % приводит к относительному снижению количества органических и гумусовых веществ на 5,4 % (при соотношении 100:10) и на 11,5 % (при соотношении 100:40). Определены оптимальные параметры процесса (норма H2SO4 — 60 %, соотношение ОСВ:АШФ = 100:30), обеспечивающие сохранение в готовом продукте 25,91 % органических и 14,34 % гумусовых веществ.

Abstract

The objects of the study were sewage sludge (SS) from the biochemical treatment shop of JSC 'Navoiyazot' and slime phosphorite (SP) of the Central Kyzylkum. The methodology included sulfuric acid activation of SP (30–70 % of stoichiometry relative to CaO) followed by mixing with SS (ratios 100:10 to 100:40), determination of organic matter by loss on ignition (550 °C), humic substances by Tyurin's method (GOST 26213–91), amino acid composition by HPLC (Agilent 1200 DAD), and phase composition by X-ray diffraction analysis.

It was established that organic matter accounts for 71,83 % of the SS dry matter, which contains humic acids (8,82 %), fulvic acids (21,61 %), water-soluble organic matter (6,16 %), and 16 amino acids (totaling 2,02 % on an as-received wet basis). As the SS:ASP mass ratio changes from 100:10 to 100:40, the organic matter content in the fertilizer decreases from 42,16 to 24,10 %, and humic substances decrease from 23,33 to 13,33 % (at a 30 % acid rate). Increasing the acid rate from 30 to 70 % leads to a relative decrease in organic and humic matter content by 5,4 % (for a 100:10 ratio) and 11,5 % (for a 100:40 ratio). Optimal process parameters were determined (acid rate of 60 %, SS:ASP = 100:30), ensuring the retention of 25,91 % organic matter and 14,34 % humic substances in the finished product.

Ключевые слова: осадок сточных вод, органическое вещество, гумусовые вещества, гуминовые кислоты, фульвокислоты, аминокислоты, шламовый фосфорит, серная кислота.

Keywords: sewage sludge, organic matter, humic substances, humic acids, fulvic acids, amino acids, slime phosphorite, sulfuric acid.

Введение

Осадки сточных вод (ОСВ) благодаря высокому содержанию органических веществ и биогенных элементов представляют собой перспективное сырье для производства органоминеральных удобрений [7,с.1781-1785;8,с.109283;9,с.61-63]. Агрохимическая ценность подобных удобрений в значительной степени определяется наличием органического вещества и гумусовых соединений (гуминовых и фульвокислот), под действием которых улучшаются структура почвы, её катионообменная емкость и подвижность питательных элементов [10,с.286].

Частичное разложение низкосортных фосфоритов неполной нормой кислот является эффективным способом снижения расхода реагентов [6,с.299-315]. Однако особенности химического взаимодействия активированного фосфатного компонента с ОСВ, а также степень сохранности органических и гумусовых веществ под влиянием кислой среды и солей кальция остаются изученными недостаточно. В наших предыдущих исследованиях, посвященных переработке некондиционных фосфоритов Центральных Кызылкумов, основное внимание уделялось трансформациям форм фосфора [11,с.178; 4,с.78-82].

Цель настоящего исследования - определение органического состава ОСВ АО «Навоиазот» и установление закономерностей изменения содержания органических и гумусовых веществ в процессе совместной переработки с сернокислотно-активированным шламовым фосфоритом в зависимости от нормы кислоты и весовых соотношений компонентов.

Материалы и методы

В работе использован осадок сточных вод цеха биохимической очистки АО «Навоиазот». Исходный характеристический состав ОСВ приведен в таблице 1. При пересчете на сухое вещество доля сухого остатка принята равной 34,57 %.

Аминокислотный состав ОСВ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Agilent 1200 с диодно-матричным детектором (DAD). Наибольшим содержанием характеризуются следующие аминокислоты (в % на массу естественной влажности): триптофан — 0,4784; глутаминовая кислота — 0,3278; аспарагиновая кислота — 0,2254; лизин (в форме гидрохлорида) — 0,1856; аланин — 0,1842.

Таблица 1. Органический состав исходного осадка сточных вод (ОСВ)

Показатель	На естественную влажность, масс. %	На сухое вещество, % *
Влажность	65,43	–
Зольность	9,74	28,17
Общее органическое вещество	24,83	71,83
Гуминовые кислоты	3,05	8,82

Показатель	На естественную влажность, масс. %	На сухое вещество, % *
Фульвокислоты	7,47	21,61
Водорастворимые органические вещества (ВРОВ)	2,13	6,16
Общий азот	1,17–2,08	–
Аминокислоты (сумма 16 аминокислот)	2,02	–

** Примечание: рассчитано исходя из содержания сухого остатка.*

Шламовый фосфорит (ШФ) Центральных Кызылкумов (P_2O_5 — 8,76–11,57 %; CaO — 41,08–45,32 %) активировали 30 %-ным раствором серной кислоты. Норму серной кислоты (N) рассчитывали в процентах от стехиометрически необходимого количества на разложение CaO, содержащегося в ШФ (от 30 до 70 %):

$$N = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{CaO} \cdot \frac{M(H_2SO_4)}{M(CaO)}} \cdot 100\ \% \quad (1)$$

где m(H_2SO_4) — масса введенной 100 %-ной H_2SO_4, г; m(CaO) — масса CaO в навеске фосфорита, г; M — молярные массы веществ (M(H_2SO_4) = 98,08 г/моль, M(CaO) = 56,08 г/моль).

Процесс активации фосфорита проводили в течение 40 минут, после чего в реакционную массу вводили ОСВ и продолжали перемешивание еще 60 минут. Массовые соотношения ОСВ:АШФ варьировали в интервале 100:10, 100:20, 100:25, 100:30 и 100:40.

Содержание общего органического вещества определяли по потере массы при прокаливании при температуре 550°C. Гумусовые вещества анализировали по методу И.В. Тюрина в модификации (окисление раствором дихромата калия согласно ГОСТ 26213–91). Выделение гуминовых кислот проводили экстракцией 0,1–0,5 М раствором NaOH с последующим осаждением при pH 1,0–1,5 гравиметрическим методом. Содержание фульвокислот определяли высушиванием и прокаливанием кислого фильтрата, а ВРОВ — выпариванием водного экстракта при 105°C. Количество гумусовых веществ (Н) рассчитывали по формуле:

$$\text{Гумус} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot N_{Fe} \cdot 0,003 \cdot 1,724 \cdot 100}{m} \quad (2)$$

где V_0 и V_1 — объемы раствора соли Мора ($FeSO_4$), израсходованные на титрование холостной и опытной проб, мл; N(Fe) — нормальность раствора $FeSO_4$; 0,003 — миллиэквивалент углерода, г; 1,724 — коэффициент пересчета органического углерода на гумус; m — масса навески, г.

Результаты и их обсуждение

Характеристика органической части ОСВ. Анализ данных таблицы 1 показывает, что 71,83 % сухого вещества ОСВ представлено органическими соединениями. В составе гумусовых веществ преобладают фульвокислоты, количество которых превышает содержание гуминовых кислот в 2,4 раза (21,61 % против 8,82 % в расчете на сухое

вещество). Доля водорастворимых органических веществ составляет 6,16 % от сухого вещества. Наличие широкого спектра аминокислот свидетельствует об особой биологической активности и легкой минерализуемости определенной части органического вещества ОСВ.

Химическое взаимодействие органических и минеральных компонентов. В процессе кислотной активации карбоксильные группы гумусовых и аминокислот ОСВ вступают во взаимодействие с кальцийсодержащими продуктами реакции с образованием органических солей кальция (карбоксилатов):

$$2\ R\text{-}COOH + CaSO_4 \rightarrow (R\text{-}COO)_2Ca + H_2SO_4 \quad (3)$$

$$2\ R\text{-}COOH + Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow (R\text{-}COO)_2Ca + 2\ CaHPO_4 \quad (4)$$

$$2\ R\text{-}COOH + 2\ CaHPO_4 \rightarrow (R\text{-}COO)_2Ca + Ca(H_2PO_4)_2 \quad (5)$$

На дифрактограмме образца, полученного при соотношении ОСВ:АШФ = 100:30 и норме кислоты 60 %, зафиксированы рефлексы (2θ = 32,78° и 33,61°; d = 2,730 и 2,664 Å), отнесенные к фазам карбоксилатов кальция [1,с.48; 3,с.1016] . Для окончательного подтверждения структуры данной фазы рекомендуется проведение ИК-спектроскопического анализа (по фиксации валентных колебаний карбоксилат-иона).

Снижение доли органического вещества и гумусовых соединений при увеличении нормы серной кислоты с 30 до 70 % обусловлено протеканием процессов деструктивного окисления и дегидратации макромолекул гуминовых и фульвокислот под действием агрессивной кислой среды, а также частичным декарбоксилированием аминокислот. Аналогичный эффект деструкции органической матрицы при сернокислотной обработке органосодержащих отходов отмечается в работах [3,с.1015-1018; 2,с.49; 8,с.116]. При этом образование труднорастворимых карбоксилатов кальция ($(R\text{-}COO)_2Ca$) при взаимодействии с ионами Ca^{2+} способствует частичной стабилизации гумусовых кислот и предотвращает их глубокое вымывание, что согласуется с данными [10,с. 296-308; 1,с.45-52; 5,с.1547]. Сравнительный анализ с аналогичными органоминеральными компостами на основе ОСВ показывает, что поддержание нормы кислоты на уровне 60 % позволяет сохранить до 88.5–94.6 % от исходного органического потенциала биошлама, обеспечивая оптимальное соотношение между степенью вскрытия фосфатного сырья и сохранностью гумусового комплекса.

Динамика содержания органических и гумусовых веществ в удобрениях.

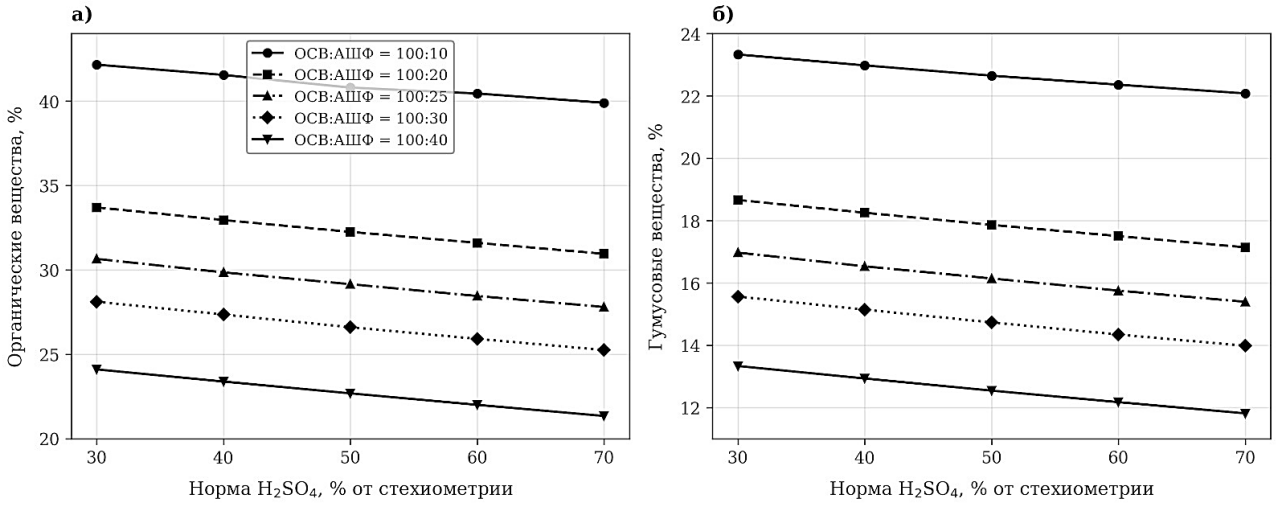


Рисунок 1. Зависимость содержания органических (а) и гумусовых (б) веществ в удобрениях от нормы H_2SO_4 и соотношения ОСВ: ШФ

Результаты исследований зависимости содержания органических и гумусовых веществ от технологических параметров свидетельствуют о том, что определяющим фактором является доля ОСВ. При норме кислоты 30 % и изменении соотношения ОСВ:АШФ от 100:10 до 100:40 содержание органических веществ снижается с 42,16 до 24,10 %, а гумусовых — с 23,33 до 13,33 %, что объясняется разбавлением органической массы минеральной частью.

Увеличение нормы кислоты с 30 до 70 % приводит к умеренному, но закономерному снижению количества органических и гумусовых веществ. Так, при соотношении 100:10 содержание органического вещества снижается с 42,16 до 39,90 % (относительное снижение 5,4 %), при 100:30 — с 28,11 до 25,25 % (10,2 %), а при 100:40 — с 24,10 до 21,34 % (11,5 %). Содержание гумусовых веществ при аналогичных соотношениях уменьшается соответственно с 23,33 до 22,08 %, с 15,56 до 13,98 % и с 13,33 до 11,81 %.

Оптимизация технологического режима показала, что условием, обеспечивающим максимальное сохранение гумусовых веществ и высокую усвояемость фосфора, является норма H_2SO_4 60 % при соотношении ОСВ: АШФ = 100:30. В данном режиме в удобрении сохраняется 25,91 % органических и 14,34 % гумусовых веществ.

Заключение

Органическое вещество осадка сточных вод цеха биохимической очистки АО «Навоиазот» составляет 71,83 % сухого остатка, включая 8,82 % гуминовых кислот, 21,61 % фульвокислот, 6,16 % водорастворимой органики и 2,02 % комплекса из 16 аминокислот. Содержание органических и гумусовых веществ в органоминеральных удобрениях регулируется дозировкой фосфатного компонента и нормой серной кислоты. При увеличении нормы кислоты от 30 до 70 % относительные потери органической части составляют от 5,4 до 11,5 %. Установлены оптимальные параметры процесса производства органоминерального удобрения (норма H_2SO_4 — 60 %, соотношение ОСВ: АШФ = 100:30), позволяющие получить продукт с высоким содержанием питательных и гумусовых компонентов (25,91 % органического вещества, 14,34 % гумусовых соединений).

Список литературы

1. Капустникова С.В., Семенова В.В. Использование осадков сточных вод в производстве органоминеральных удобрений и их влияние на плодородие почвы // Агрохимия. – 2020. – № 5. – С. 45–52.
2. Мирзаев А.У. Намазов SHA. S. Исследование процесса получения органоминеральных удобрений на основе фосфоритов и органических отходов // Узбекский химический журнал. – 2022. – № 3. – С. 45–51.
3. Семенов А.М., Костина Н.В. Трансформация гуминовых и фульвокислот при кислотной переработке органических отходов // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 8. – С. 1012–1020.
4. Темиров У.Ш., Журакулов Б.А. Органоминеральные удобрения на основе осадков сточных вод и некондиционных фосфоритов // Научный вестник НамГУ. – 2024. – № 7. – С. 78–82.
5. Barje F., El Fels L., El Hajjouji H., Hafidi M. Biodegradation and transformation of organic matter during co-composting of sewage sludge and agricultural waste // Environmental Technology. – 2020. – T. 41, № 12. – P. 1540–1550. – DOI: 10.1080/09593330.2018.1540662.
6. Chien S.H., Prochnow L.I., Cantarella H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts // Advances in Agronomy. – 2009. – T. 102. – P. 267–322. – DOI: 10.1016/S0065-2113(09)01008-6.
7. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. The possibility of organo-mineral fertilizer production from sewage sludge // Waste and Biomass Valorization. – 2017. – T. 8. – P. 1781–1791. – DOI: 10.1007/s12649-016-9805-9.
8. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. Potentiality of sewage sludge-based organo-mineral fertilizer production in Poland considering nutrient value, heavy metal content and phytotoxicity for rapeseed crops // Journal of Environmental Management. – 2019. – T. 248. – Art. 109283. – DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109283.
9. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. Formulation and evaluation of organo-mineral fertilizers based on sewage sludge optimized for maize and sunflower crops // Waste Management. – 2021. – T. 136. – P. 57–66. – DOI: 10.1016/j.wasman.2021.09.040.
10. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. – 2nd ed. – New York: Wiley, 1994. – 512 P.
11. Temirov U., Doniyarov N., Jurakulov B., Usanbaev N., Tagayev I., Mamataliyev A. Obtaining complex fertilizers based on low-grade phosphorites // E3S Web of Conferences. – 2021. – T. 264. – Art. 04009. – DOI: 10.1051/e3sconf/202126404009.

References

1. Kapustnikova S.V., Semenova V.V. Use of sewage sludge in the production of organo-mineral fertilizers and their effect on soil fertility // Agrochemistry (Agrokhimiya). – 2020. – No. 5. – P. 45–52. (In Russ.).

2. Mirzaev A.U., Namazov Sh.S. Research into the process of obtaining organo-mineral fertilizers based on phosphorites and organic waste // Uzbek Chemical Journal. – 2022. – No. 3. – P. 45–51. (In Russ.).
3. Semenov A.M., Kostina N.V. Transformation of humic and fulvic acids during acid processing of organic waste // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2021. – Vol. 94, No. 8. – P. 1012–1020. – DOI: 10.1134/S107042722108005X.
4. Temirov U.Sh., Zhurakulov B.A. Organomineral'nye udobreniya na osnove osadkov stochnykh vod i nekonditsionnykh fosforitov // Nauchnyj vestnik NamGU. – 2024. – No. 7. (In Russ.).
5. Barje F., El Fels L., El Hajjouji H., Hafidi M. Biodegradation and transformation of organic matter during co-composting of sewage sludge and agricultural waste // Environmental Technology. – 2020. – Vol. 41, No. 12. – P. 1540–1550. – DOI: 10.1080/09593330.2018.1540662.
6. Chien S.H., Prochnow L.I., Cantarella H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts // Advances in Agronomy. – 2009. – Vol. 102. – P. 267–322. – DOI: 10.1016/S0065-2113(09)01008-6.
7. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. The possibility of organo-mineral fertilizer production from sewage sludge // Waste and Biomass Valorization. – 2017. – Vol. 8. – P. 1781–1791. – DOI: 10.1007/s12649-016-9805-9.
8. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. Potentiality of sewage sludge-based organo-mineral fertilizer production in Poland considering nutrient value, heavy metal content and phytotoxicity for rapeseed crops // Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 248. – Art. 109283. – DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109283.
9. Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z. Formulation and evaluation of organo-mineral fertilizers based on sewage sludge optimized for maize and sunflower crops // Waste Management. – 2021. – Vol. 136. – P. 57–66. – DOI: 10.1016/j.wasman.2021.09.040.
10. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. – 2nd ed. – New York: Wiley, 1994. – 512 P.
11. Temirov U., Doniyarov N., Jurakulov B., Usanbaev N., Tagayev I., Mamataliyev A. Obtaining complex fertilizers based on low-grade phosphorites // E3S Web of Conferences. – 2021. – Vol. 264. – Art. 04009. – DOI: 10.1051/e3sconf/202126404009.

Статья поступила в редакцию: 19.08.2026
Статья принята к публикации: 12.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 581.9+581.5+580.72

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23587

Современное состояние исследований рода Cistanche Hoffmanns. et Link (Orobanchaceae): распространение, систематика и морфолого-экологические особенности

Бердимбетова Гулсара Есеновна
канд. хим. наук
ст. науч. сотр Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук Каракалпакского отделения АН Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: shaxnoza.orazova@bk.ru

Оразова Шахноза Шарафадин кызы
мл. науч. сотр
Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук Каракалпакского отделения АН Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Нукус

Карлыбаева Бахтыгуль Пердебаевна
мл. науч. сотр
Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук Каракалпакского отделения АН Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Нукус

Current state of research on the genus Cistanche Hoffmanns. et Link (Orobanchaceae): distribution, taxonomy, and morphological and ecological characteristics

Berdimbetova Gulsara Yessenovna
candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher
Karakalpak Research Institute of Natural Sciences Karakalpak Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Nukus

Shakhnoza Sharafadin kyzy Orazova
Junior Researcher
Karakalpak Research Institute of Natural Sciences Karakalpak Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Nukus

Библиографическое описание: Бердимбетова Г.Е., Оразова Ш.Ш. кызы, Карлыбаева Б.П. Современное состояние исследований рода Cistanche Hoffmanns. et Link (Orobanchaceae): распространение, систематика и морфолого-экологические особенности // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23587

Karlybaeva Bakhtygul Perdebaevna
Junior Researcher
Karakalpak Research Institute of Natural Sciences Karakalpak Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Nukus

Аннотация

В статье представлен обзор современных исследований представителей рода Cistanche Hoffmanns. et Link (Orobanchaceae), являющегося группой полностью паразитических растений, широко распространённых в аридных и полуаридных регионах Азии, Африки и Ближнего Востока. Проведён анализ литературных данных по истории изучения, систематике, географическому распространению, а также морфолого-экологическим особенностям представителей рода. Рассмотрены современные представления о таксономическом положении Cistanche в составе семейства Orobanchaceae, обсуждены вопросы видового разнообразия и современные направления таксономических исследований. Особое внимание уделено распространению видов рода на территории Узбекистана и Республики Каракалпакстан, их связи с растениями-хозяевами и адаптациям к экстремальным условиям пустынных и солончаковых экосистем. Показано, что представители рода характеризуются высокой морфологической пластичностью и значительным внутривидовым разнообразием, что затрудняет их идентификацию и требует применения комплексных морфологических и молекулярно-генетических подходов. Проведённый анализ свидетельствует о необходимости дальнейших исследований систематики, экологии и распространения видов рода Cistanche, произрастающих в Центральной Азии, для уточнения их таксономического статуса и оценки биоразнообразия региона.

Abstract

This article presents a review of current research on representatives of the genus Cistanche Hoffmanns. et Link (Orobanchaceae), a group of fully parasitic plants widely distributed in arid and semi-arid regions of Asia, Africa, and the Middle East. An analysis of the available literature was conducted on the history of research, taxonomy, geographical distribution, and morphological and ecological characteristics of representatives of the genus. Current concepts regarding the taxonomic position of Cistanche within the family Orobanchaceae are considered, with particular attention given to species diversity and current trends in taxonomic research. Special emphasis is placed on the distribution of species of the genus in Uzbekistan and the Republic of Karakalpakstan, their associations with host plants, and their adaptations to the extreme conditions of desert and saline ecosystems. The analysis demonstrates that representatives of the genus exhibit high morphological plasticity and considerable intraspecific variation, which complicates their identification and necessitates the application of integrated morphological and molecular genetic approaches. The findings highlight the need for further studies of the taxonomy, ecology, and distribution of Cistanche species occurring in Central Asia to clarify their taxonomic status and assess the biodiversity of the region.

Ключевые слова: Cistanche, Orobanchaceae, паразитические растения, систематика, распространение, морфология, экология, Узбекистан, Каракалпакстан, биоразнообразие.

Keywords: Cistanche, Orobanchaceae, parasitic plants, taxonomy, distribution, morphology, ecology, Uzbekistan, Karakalpakstan, biodiversity.

Введение

Род *Cistanche* (семейство Orobanchaceae) представляет собой уникальную группу полностью паразитических растений, лишённых хлорофилла и приспособленных к существованию в экстремальных условиях пустынь и полупустынь. Виды рода *Cistanche* широко распространены в аридных и полуаридных регионах Центральной Азии, Китая, Казахстана, Узбекистана, Монголии, Африки и Ближнего Востока [1, 2]. Эти растения называют «пустынными гиацинтами», что подчёркивает их основную зону обитания [3]. Основными условиями для произрастания являются песчаные и каменистые пустыни, солончаки и полупустынные равнины, где растения-хозяева рода *Haloxylon*, *Tamarix*, *Salsola* встречаются повсеместно. Распространение вида напрямую зависит от наличия подходящего хозяина и способности семян к ветровому расселению.

Интерес к этому роду со стороны ботаников, химиков, фармакологов и биотехнологов обусловлен его экологической и морфологической уникальностью и фармакологическими свойствами, благодаря присутствию ценных биологически активных соединений, что делает его объектом комплексных ботанических, анатомо-физиологических и молекулярных исследований. Многочисленные исследования показывают, что фенилэтаноидные гликозиды, иридоиды, полисахариды и лигнаны, содержащиеся в представителях рода, обладают выраженной нейропротекторной, антиоксидантной и иммуномодулирующей активностью [4]. Его фармакологический потенциал открывает возможности для создания новых природных препаратов и развития экологически ориентированных направлений хозяйствования.

Учитывая все особенности представителей рода *Cistanche*, в частности высокую адаптацию к экстремальным засушливым условиям, необходимо отметить, что для Каракалпакстана они составляют не только важную часть флоры, имеющую биоэкологическую значимость, но и представляют важный экономический потенциал как коммерчески ценное природное сырьё на международном рынке лекарственных трав.

Для настоящего обзора проведён систематический поиск публикаций в базах данных Scopus, Web of Science, Google Scholar, а также в национальных библиографических ресурсах (eLibrary, «Флора Узбекистана», «Флора Казахстана», «Флора СССР»). Поиск осуществлялся по ключевым словам: *Cistanche*, *Orobanchaceae*, *parasitic plants*, *taxonomy*, *distribution*, *Central Asia*, *Uzbekistan*, *Karakalpakstan*, *Cistanche salsa*, *Cistanche deserticola*, *Cistanche tubulosa*, а также их русскоязычным эквивалентам («цистанхе», «заразиховые», «паразитические растения»). Временной интервал — с 1809 г. (первое описание рода) по 2025 г. включительно; глубина систематического поиска — 1950–2025 гг. Языки публикаций: русский, английский.

Всего было идентифицировано 214 записей. После удаления дубликатов (n = 46) и скрининга по названию и аннотации (n = 168) для полнотекстового анализа отобрано 87 работ. Критерии включения: (1) работа содержит сведения о систематике, распространении,

морфологии, экологии или молекулярной филогении рода *Cistanche*; (2) для региональных исследований — данные по Центральной Азии, Узбекистану или Каракалпакстану. Критерии исключения: (1) публикации, посвящённые исключительно фармакологии без ботанической составляющей; (2) тезисы конференций без полного текста; (3) работы, не содержащие верифицируемых таксономических или флористических данных.

Материалом настоящего обзора послужили отечественные и зарубежные научные публикации, справочные и флористические издания, посвящённые систематике, распространению, морфологии, экологии и биологическим особенностям рода *Cistanche*. Проведён сравнительный анализ сведений о видовом составе, ареалах, растениях-хозяевах и диагностических признаках видов с особым вниманием к территории Узбекистана и Республики Каракалпакстан. Для уточнения распространения *Cistanche salsa* в Каракалпакстане использованы также данные авторских исследований.

Изучение рода *Cistanche* начинается с открытия французского ботаника René Louiche Desfontaines в 1798 году в рамках исследования флоры Северной Африки. В XIX веке изучение *Cistanche* активно продолжалось европейскими ботаниками, включая G. Beck и R. Wight, которые описали новые виды и уточнили морфологические характеристики растений, в частности строение цветков и соцветий. В этот период формировалась первая систематика рода на основе морфологических признаков [5].

В XX веке исследования рода значительно расширились благодаря изучению флоры Центральной Азии и Китая, с детальным описанием видов *C. deserticola*, *C. salsa* и *C. tubulosa*, их морфологических особенностей и ареалов [1]. В последние десятилетия значительный прогресс достигнут в области химического анализа, где были выявлены фенилэтаноидные гликозиды как главные биологически активные компоненты, анатомии стебля и корневого паразитизма, а также в молекулярной филогении с использованием последовательностей пластидных геномов [6, 7].

Таксономически род относится к семейству Orobanchaceae, объединяющему более 90 родов облигатных паразитов, включающих около 1812 видов и подвидов, полностью или частично паразитических растений [2]. Крупнейшими родами этого семейства являются *Pedicularis* (около 568 видов), *Castilleja* (248 видов), *Orobanche* (133 вида) и *Buchnera* (139 видов) [8].

Несмотря на значительный прогресс в изучении Заразиховых, систематика семейства остаётся недостаточно разработанной. До сих пор остаются неясными границы между Orobanchaceae и близким к нему семейством Норичниковых, где также встречаются облигатные паразиты, лишённые хлорофилла [9].

Внутренняя систематика *Cistanche*, как и вся система семейства Заразиховых, также недостаточно разработана и до сих пор остаётся предметом обсуждения. Впервые род был описан в 1809 году J.C.C. Hoffmannsegg и H.F. Link во «Флоре Португалии» как новый таксон — *Cistanche*, выделенный из рода *Phelipaea* Tourn. [5].

По мнению И.Г. Бейлина, *Cistanche* является эволюционно молодым родом, произошедшим от более древних паразитических групп — *Orobanche* или *Boschniakia* (C.A. Mey) [10].

Основными причинами таксономической сложности являются биологические и морфологические особенности рода. Все виды — полностью паразитические растения, лишённые хлорофилла, что приводит к редукции листьев и фотосинтетических органов, традиционно используемых в систематике. Кроме того, *Cistanche* характеризуется высокой морфологической пластичностью — изменением размеров, окраски стеблей, цветков и соцветий в зависимости от возраста растения, типа хозяина и условий местообитания. Плохая сохранность в гербариях, схожесть внешнего вида и ошибочная идентификация делают их предметом значительной таксономической путаницы.

Так, название *Cistanche tubulosa* s.l. использовалось для широкого комплекса форм от Африки до Китая, однако современные исследования показали, что это полифилетическая группа. В 2024 г. опубликовано переопределение и неотипификация *C. tubulosa*, что стабилизировало её номенклатуру [11].

В 2025 г. ревизия, проведённая в Израиле, подтвердила наличие *C. tubulosa* и *C. violacea*, впервые зафиксировала *C. laxiflora* и описала новый таксон — *Cistanche mimii* [12]. Эти данные демонстрируют продолжающееся уточнение таксономических границ рода и необходимость комплексных филогенетических и морфологических исследований.

Целью настоящего обзора является обобщение современных литературных данных о систематике, видовом составе, географическом распространении, морфолого-экологических особенностях и растениях-хозяевах представителей рода *Cistanche* Hoffmanns. et Link, с особым вниманием к видам, распространённым на территории Узбекистана и Республики Каракалпакстан.

Материалы и методы

Полевые сборы проводились в 2021–2024 гг. на территории Республики Каракалпакстан (Кунградский, Муйнакский, Караузякский, Чимбайский, Ходжейлийский, Шуманайский, Канлыкульский, Тахтакупырский районы). Обследовано 24 локалитета; для каждого фиксировались географические координаты (GPS), дата сбора, тип местообитания, растение-хозяин, фенологическая фаза. Собрано 48 гербарных образцов, переданных в гербарий Каракалпакского НИИ естественных наук (KKAN). На карту (рис. 1) нанесены 18 подтверждённых точек произрастания *C. salsa*; 6 точек требуют дополнительного подтверждения. Полный список локалитетов с координатами и гербарными номерами доступен в дополнительных материалах.

Результаты и обсуждение

Современные молекулярно-генетические исследования показали, что род *Cistanche* образует монофилетический кластер внутри Orobanchaceae, близкий к *Orobanche* и *Phelipanche*. В пределах рода различают 27 видов корневых паразитов (таблица 1), среди которых наиболее известными и изученными видами являются *C. deserticola* Ma, *C. tubulosa* (Schenk) R. Wight, *C. salsa* (C.A. Mey.) G. Beck, *C. phelypaea* (L.) Cout., *C. sinensis* Beck и *C. ambigua* G. Beck [8, 13].

Таблица 1. Представители рода Cistanche

№	Наименование вида	РК	Каз	Узб	СНГ	Китай
1	*Cistanche afghanica* Gilli					
2	*Cistanche ambigua* (Bunge) Beck	+	+	+	+	
3	*Cistanche calotropidis* (Edgew.) Wight					
4	*Cistanche carnosa* Pax					
5	*Cistanche christisonioides* Beck					
6	*Cistanche compacta* (Viv.) Beck					
7	*Cistanche deserticola* Y.C. Ma					+
8	*Cistanche feddeana* K.S. Hao					
9	*Cistanche fissa* (C.A. Mey.) Beck		+		+	
10	*Cistanche flava* (C.A. Mey.) Korsh.	+	+	+	+	
11	*Cistanche* × *hybrida* Beck					
12	*Cistanche jodostoma* Butkov & Vved.		+			
13	*Cistanche lanzhouensis* Z.Y. Zhang					
14	*Cistanche laxiflora* Aitch. & Hemsl.					
15	*Cistanche mauritanica* (Coss. & Durieu) Beck					
16	*Cistanche mongolica* Beck		+	+	+	
17	*Cistanche ningxiaensis* D.Z. Ma & J.A. Duan					
18	*Cistanche phelypaea* (L.) Cout.					
19	*Cistanche ridgewayana* Aitch. & Hemsl.			+	+	
20	*Cistanche rosea* Baker					
21	*Cistanche salsa* (C.A. Mey.) Beck	+	+	+	+	+
22	*Cistanche sinensis* Beck					+
23	*Cistanche speciosa* Butkov		+			
24	*Cistanche stenostachya* Butkov		+			
25	*Cistanche trivalvis* (Trautv.) Beck	+		+		
26	*Cistanche tubulosa* (Schenk) Wight			+		+
27	*Cistanche violacea* (Desf.) Hoffmanns. & Link					

В таблице 1 отражены также сведения, какие виды встречаются на территории СНГ. Так, по информации из «Флоры СССР» (1958 г.) [14], к роду относится 18 видов, из них 7 видов *Cistanche*: *C. ambigua*, *C. fissa*, *C. flava*, *C. mongolica*, *C. ridgewayana*, *C. salsa*, *C. tubulosa* — встречаются на территории бывшего СССР.

Во «Флоре Казахстана» [15] род *Cistanche* представлен 3 видами: *C. ambigua* (Bunge) G. Beck, *C. flava* (C.A. Mey.) Korsh. и *C. salsa* (C.A. Mey.) G. Beck. По данным С.А. Абдулиной, род *Cistanche* насчитывает 5 видов, среди которых рассмотрены вышеперечисленные виды и включены *C. mongolica* G. Beck и *C. fissa* (C.A. Mey.) G. Beck [16].

Исторически популярность этого растения берёт начало из Китая. В традиционной китайской медицине *Cistanche* известно более 2000 лет.

Среди 27 видов в мире шесть обнаружены в Китае, в соответствии с таксономическим показателем китайских высших растений (Институт растений Китайской академии наук, 1994); однако последующее исследование показало, что в Китае существуют только 4 вида

и 1 подвид *Cistanche*, включающих *Cistanche deserticola* Y.C. Ma, *C. tubulosa* (Schenk) R. Wight, *C. salsa* (C.A. Mey.) G. Beck, *C. salsa* var. *albiflora* P.F. Tu et Z.C. Lou и *C. sinensis* G. Beck [4].

Согласно данным «Флоры Узбекистана» [17] и последним исследованиям учёных Узбекистана, 9 видов рода *Cistanche* встречаются в Бухарской, Навоийской, Кашкадарьинской, Сырдарьинской, Ферганской, Сурхандарьинской, Андижанской областях и Республике Каракалпакстан [18, 19, 20, 21].

Согласно [17], наиболее распространённым является *C. salsa*, которая была обнаружена почти в 6 регионах Узбекистана (Ташкентская, Андижанская, Ферганская, Самаркандская и Сурхандарьинская области и Республика Каракалпакстан). *C. ambigua* — в 4 регионах, *C. flava* — в трёх, *C. mongolica* — также в трёх, а остальные встречаются в отдельных регионах: *C. trivalvis* — в Каракалпакстане, *C. violacea* — в Ферганской области, *C. ridgewayana* — в Сурхандарьинской, *C. speciosa* является эндемиком Бухарской области. На территории Республики Каракалпакстан *Cistanche salsa* имеет широкое распространение; основные пункты её обнаружения представлены на рисунке 1



Рисунок 1 . Карта-схема распространения Cistanche salsa (C.A. Mey.) G. Beck на территории Республики Каракалпакстан, составленная по данным авторских полевых исследований (2021–2024 гг.) и литературных источников [17, 20, 21]

Таксономический объём рода *Cistanche* существенно менялся на протяжении истории изучения (таблица 2). По данным «Флоры СССР» [14], род включал 18 видов, из которых 7 отмечены на территории бывшего СССР. Во «Флоре Казахстана» [15] приведено 3 вида, тогда как С.А. Абдулина [16] указывает 5 видов. Современные молекулярно-филогенетические

исследования [8, 13, 7] подтверждают монофилию рода и оценивают его в 27 видов. Китайские источники [4] приводят 4 вида и 1 подвид для территории Китая, что существенно меньше 6 видов, указанных в «Flora Reipublicae Popularis Sinicae» [1].

Такие расхождения обусловлены: (1) пересмотром статуса ряда таксонов на основе молекулярных данных (например, неотипификация *C. tubulosa* [11]); (2) описанием новых видов (например, *Cistanche mimii* [12]); (3) синонимизацией (например, *C. jodostoma* = *C. salsa*). В настоящем обзоре мы придерживаемся широкой концепции рода (27 видов), основанной на молекулярно-филогенетических данных [8, 13, 7], поскольку она наиболее полно отражает генетическое разнообразие группы. Однако для территории Узбекистана и Каракалпакстана сохраняется неопределённость в отношении статуса *C. jodostoma*, *C. stenostachya* и *C. speciosa*, что требует дополнительной проверки.

Таблица 2. Динамика таксономического объёма рода Cistanche по данным разных источников

Источник	Год	Число видов	Территория	Примечание
Hoffmannsegg, Link [5]	1809	1	Португалия	Первое описание рода
Flora SSSR [14]	1958	18	СССР	7 видов на территории СССР
Flora Kazakhstana [15]	1956–1966	3	Казахстан	—
Абдулина [16]	1999	5	Казахстан	—
Tank et al. [8]	2006	27	Мир	Молекулярная филогения
Flora Reipublicae Popularis Sinicae [1]	1990	6	Китай	—
Li et al. [4]	2016	4 (+1 подвид)	Китай	Пересмотр
Miao et al. [7]	2022	5	Китай	Пластидные геномы
Ben-Natan, Thorogood [12]	2025	4	Израиль	+ *C. mimii*

Все представители *Cistanche* — полностью паразитические растения, не способны к фотосинтезу, что обусловлено полной утратой хлорофилла. Для всех видов рода характерен корневой паразитизм, при котором растения прикрепляются к корням хозяев с помощью специализированного присосочного органа — гаустория, позволяющего получать воду и питательные вещества непосредственно от хозяев, что снижает зависимость от ограниченного почвенного увлажнения [2].

Их развитие полностью зависит от корней растений-хозяев, среди которых доминируют виды родов *Haloxylon*, *Tamarix*, *Salsola* и *Nitraria*. Разграничение видов в основном базируется на морфологических признаках: строении цветков, форме соцветия и особенностях подземного корневища, а также на данных молекулярного анализа [22].

Для двух наиболее распространённых в Узбекистане видов — *C. salsa* и *C. flava* — проведён анализ встречаемости по типам местообитаний на основе литературных данных [17, 20, 21] и авторских наблюдений. Типизация местообитаний приведена согласно схеме ботанико-географического районирования Узбекистана [23], в которой территория

республики подразделяется на Туранскую и Горно-Среднеазиатскую провинции; равнинный Каракалпакстан относится к Кызылкумскому и Приаральскому округам Туранской провинции.

Cistanche salsa приурочена преимущественно к солончакам и сухим степям с засолением 0,3–1,2 % и pH 7,8–8,6; встречаемость на солончаках — 68 %, на сухих степях — 22 %, на песках — 10 % (n = 18 локалитетов). Основные хозяева — *Kalidium caspicum*, *Halostachys belangeriana*, *Salsola* spp. В пределах Кызылкумского округа [23] вид отмечен в основном в его северной (Приаральской) части.

Cistanche flava встречается преимущественно на песчаных массивах (встречаемость 75 %, n = 8 локалитетов) с засолением менее 0,2 % и pH 7,2–7,8; хозяева — *Calligonum* spp. Приуроченность к песчаным массивам согласуется с выделением песчаных районов в составе Кызылкумского округа [23].

Для остальных видов количественные данные отсутствуют, что связано с их ограниченным распространением и слабой изученностью.

Морфологически растения характеризуются коротким подземным корневищем, от которого отходят стебли высотой от 10 до 80 см. Стебель у растений мясистый, утолщённый, подземная часть выполняет функцию накопления воды и питательных веществ, получаемых от хозяина. Размеры стебля варьируют в зависимости от вида: у *C. deserticola* он достигает 40–80 см, у *C. tubulosa* — 25–50 см [7]. Листья у *Cistanche* редуцированы, выражены в виде маленьких чешуевидных структур вдоль стебля, которые не участвуют в фотосинтезе. Часто выше поверхности почвы выступает лишь цветонос. Цветки трубчатые или колокольчатые, гермафродитные, обычно желтоватые, розовые или фиолетовые, расположены на верхушке стебля в виде кистевидных или колосовидных соцветий. Плоды представлены коробочками, содержащими многочисленные мелкие семена, приспособленные к распространению ветром.

Морфологические особенности рода *Cistanche* тесно связаны с его паразитическим образом жизни. Мясистый стебель, редуцированные листья и высокая концентрация слизистых и крахмальных включений в паренхиме стебля обеспечивают аккумуляцию воды и метаболитов, а также минимизацию транспирационных потерь, а яркая окраска и крупные цветки способствуют привлечению опылителей, что важно для размножения в суровых пустынных условиях [2].

Виды рода проявляют широкую экологическую пластичность и встречаются в песчаных и солончаковых пустынях при температурах до +50 °C [24].

Для успешного существования в таких условиях растения демонстрируют комплекс морфологических, физиологических и эколого-физиологических адаптаций, указанных выше. По данным экологических исследований, сочетание этих морфо-анатомических и физиологических адаптаций обеспечивает устойчивое существование рода *Cistanche* в экстремально засушливых экосистемах, поддерживает его широкое распространение и жизнеспособность, несмотря на высокую стрессовость среды [3, 1, 2].

Анатомо-гистологические исследования показывают наличие хорошо развитых сосудистых пучков, обеспечивающих интенсивный транспорт питательных веществ от растения-хозяина. В условиях Центральной Азии (*C. salsa*) и западного Китая (*C. deserticola*) установлена тесная связь структуры тканей с характером субстрата и солевым составом почв [25].

В таблице 3 приведены сравнительные морфологические признаки наиболее изученных видов рода *Cistanche* (*C. deserticola*, *C. tubulosa*, *C. salsa*, *C. phelypaea* и др.).

Таблица 3. Обзор ключевых видов (C. deserticola, C. tubulosa, C. salsa, C. phelypaea и др.)

Признак	*C. deserticola*	*C. tubulosa*	*C. salsa*	*C. sinensis*
Место обитания	Пустыни, полупустыни ЦА (Монголия, Китай)	Песчаные и каменистые пустыни Север. Африки, Аравии	Солончаки, сухие степи Центральной Азии	Полупустыни Северного Китая, Монголии
Паразитический хозяин	*Haloxylon ammodendron* (саксаул)	*Tamarix* spp. (тамариск)	*Kalidium*, *Halostachys*	*Tamarix* spp.
Высота соцветия	15–45 см	до 60 см	10–25 см	20–40 см
Форма стебля	Толстый, цилиндрический, мясистый	Цилиндрический, с чешуевидными листьями	Короткий, утолщённый	Прямостоячий, немного сжатый
Окраска соцветия	Жёлтая или жёлто-коричневая	Жёлтая, иногда с пурпурным оттенком	Светло-жёлтая	Желтовато-бурая
Цветки	Колосовидное соцветие, крупные трубчатые цветки	Трубчатые, часто удлинённые	Мелкие, плотно прижатые	Среднего размера
Плод	Коробочка с многочисленными мелкими семенами	То же	То же	То же
Особенности	Наиболее известный лекарственный вид (*Herba Cistanches*)	Используется как заменитель *C. deserticola*	Более солеустойчива	Морфологически промежуточный вид

Сравнительная таблица морфологических признаков 9 видов рода *Cistanche*, произрастающих в Узбекистане (таблица 4), показывает, что морфология рода *Cistanche* в регионе изучена не полностью: для многих видов отсутствуют описания, например, полного диапазона высоты, окраски, формы соцветия или хозяев.

Таблица 4. Диагностические морфологические признаки верифицированных видов рода Cistanche, произрастающих в Узбекистане

Вид	Высота стебля	Окраска венчика	Соцветие	Хозяин / место обитания
C. salsa	8–25 см	Светло-жёлтая, жёлто-бурая	Цилиндрическое	Солончаки, сухие степи; *Kalidium*, *Halostachys*
C. flava	60–100 см	Жёлтая, нижняя поверхность синеватая	Пирамидально-колосовидное	Пески; *Calligonum* spp.
C. mongolica	30–40 см	Розово-бело-фиолетовая	~20–50 см	Прибрежные участки рек, солончаки; *Tamarix* spp.
C. ambigua	20–60 см	—	5–30 см	Кызылкум; *Haloxylon* и др. Маревые
C. trivalvis	18–50 см	—	10–35 см, густое	Пески, РК, Ферганская обл.

Примечание. *Таксоны C. jodostoma (вероятный синоним C. salsa), C. stenostachya и C. speciosa (эндемик Бухарской области) не включены в основную таблицу ввиду недостаточной верификации диагностических признаков; для них требуется проведение дополнительных полевых и молекулярно-генетических исследований. C. ridgewayana приведён в таблице 2 (сравнение ключевых видов).*

Таким образом, анализ морфологических и экологических особенностей представителей рода *Cistanche*, встречающихся на территории Узбекистана, показывает, что их структура, жизненная форма и распределение тесно связаны с паразитическим образом жизни и экстремальными условиями пустынных и солончаковых экосистем. Сравнение морфологии основных видов *Cistanche* демонстрирует значительное внутривидовое и межвидовое разнообразие по размерам стебля, длине и форме соцветия, окраске венчика, а также спектру растений-хозяев. Сопоставительный анализ показывает, что, несмотря на известность ряда ключевых видов (например, *C. salsa*, *C. flava*, *C. mongolica*), морфология большинства таксонов, произрастающих в Узбекистане, изучена неполно. Наличие синонимов (например, *C. jodostoma = C. salsa*) и фрагментарность опубликованных сведений указывают на необходимость дальнейших полевых, морфологических и молекулярно-генетических исследований для уточнения таксономических границ и выявления экоморфологических паттернов рода.

Заключение

Проведённый анализ литературных данных показал, что род *Cistanche* Hoffmanns. et Link является одной из наиболее специализированных групп паразитических растений семейства Orobanchaceae, представители которой широко распространены в аридных и полуаридных регионах Евразии и Северной Африки. Современные исследования свидетельствуют о значительном видовом разнообразии рода, включающего 27 видов, различающихся по морфологическим признакам, экологическим особенностям и ареалам распространения.

Установлено, что представители рода *Cistanche* характеризуются высокой степенью адаптации к экстремальным условиям пустынных и полупустынных экосистем. Их жизнедеятельность тесно связана с растениями-хозяевами, преимущественно родов *Haloxylon*, *Tamarix*, *Salsola* и других представителей ксерофитной флоры. Морфологические особенности, включая редукцию листьев, развитие гаусториальной системы и специализированное строение стебля, обеспечивают эффективное существование в условиях дефицита влаги и высоких температур. Анализ опубликованных данных показал, что на территории Узбекистана зарегистрировано 9 видов рода *Cistanche*, распространённых в различных природно-климатических регионах страны, включая Республику Каракалпакстан. Наиболее распространённым видом является *Cistanche salsa*, тогда как ряд других видов характеризуется ограниченным распространением и недостаточной изученностью.

Несмотря на значительный прогресс в области систематики, морфологии и экологии представителей рода, многие вопросы их таксономического статуса, внутривидовой изменчивости и особенностей распространения остаются недостаточно изученными.

Наличие морфологически сходных видов, высокая пластичность признаков и ограниченность полевых исследований требуют применения комплексных морфологических, экологических и молекулярно-генетических методов.

Приоритетные таксономические гипотезы для территории Узбекистана:

1. *Cistanche jodostoma* = *C. salsa***?** Необходима проверка таксономической самостоятельности *C. jodostoma* (Butkov & Vved.) с использованием молекулярно-генетических маркеров (ITS, plastid genes) и сравнительного морфологического анализа.

2. *Cistanche stenostachya* **— самостоятельный вид?** Требуется уточнение диагностических признаков и филогенетического положения *C. stenostachya* относительно *C. salsa* и *C. mongolica*.

3. *Cistanche speciosa* **— эндемик Бухарской области или синоним?** Необходимо подтвердить эндемизм *C. speciosa* и его таксономический статус с помощью молекулярных методов и повторных полевых сборов.

4. *Cistanche ambigua* **и** *C. flava* **— границы видов.** Требуется проверка гипотезы о возможной синонимии или гибридизации между этими видами в зоне симпатрии.

Таким образом, дальнейшие исследования представителей рода *Cistanche* в Центральной Азии и, в частности, на территории Узбекистана и Каракалпакстана имеют важное значение для уточнения систематики рода, изучения биоразнообразия пустынных экосистем и сохранения редких видов паразитических растений.

Перспективными направлениями дальнейших исследований являются изучение генетического разнообразия представителей рода *Cistanche*, уточнение ареалов распространения видов в Центральной Азии, исследование адаптационных механизмов к аридным условиям среды и проведение комплексных флористических обследований территории Республики Каракалпакстан. Особый интерес представляет применение современных молекулярно-генетических методов для уточнения таксономического статуса отдельных видов рода и выявления их филогенетических связей. Кроме того, перспективным направлением является мониторинг состояния природных популяций *Cistanche* в условиях изменения климата и возрастающей антропогенной нагрузки на пустынные экосистемы.

Список литературы

1. Editorial Committee of Flora Reipublicae Popularis Sinicae (ed.). Flora Reipublicae Popularis Sinicae. – Beijing: Science Press, 1990. – Vol. 69. – P. 69–124.
2. Yoder J.I., Scholes J.D. Host–parasite interactions in parasitic plants: a molecular and evolutionary perspective // Plant Cell. – 2010. – T. 22. – P. 2263–2279.
3. Каржаубекова Ж.Ж., Гемеджиева Н.Г., Набиева Ж.С. К фитохимическим исследованиям Cistanche salsa (Orobanchaceae) // Химия растительного сырья. – 2016. – № 4. – С. 123–130. – DOI: 10.14258/jcprm.2016041347.
4. Li Z., Lin H., Gu L., Gao J., Tzeng C.-M. Herba Cistanche (Rou Cong-Rong): One of the Best Pharmaceutical Gifts of Traditional Chinese Medicine // Frontiers in Pharmacology. – 2016. – T. 7. – DOI: 10.3389/fphar.2016.00041.

5. Hoffmannsegg J.C.C., Link H.F. Flore Portugaise, ou Description de toutes les plantes qui croissent naturellement en Portugal. – Berlin, 1809. – Vol. 1. – P. 85–88.
6. Joel D.M., Gressel J., Musselman L.J. (eds.). Parasitic Orobanchaceae: Parasitic Mechanisms and Control Strategies. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. – XVII, 513 P. DOI: 10.1007/978-3-642-38146-1.
7. Miao Y., Chen H., Xu W., Yang Q., Liu C., Huang L. Structural mutations of small single copy (SSC) region in the plastid genomes of five Cistanche species and inter-species identification // BMC Plant Biology. – 2022. – T. 22. – Art. 412. – DOI: 10.1186/s12870-022-03682-x.
8. Tank D.C., Beardsley P.M., Kelchner S.A., Olmstead R.G. Review of the systematics of Scrophulariaceae s.l. and their current disposition // Australian Systematic Botany. – 2006. – T. 19. – P. 289–307.
9. Бердимбетова Г.Е., Оразова Ш.Ш. Общая характеристика и биологические особенности представителей семейства Orobanchaceae – Заразиховые, произрастающих в РК // Вестник ККО АН РУз. – 2022. – № 2. – С. 56–65.
10. Бейлин И.Г. Цветковые полупаразиты и паразиты. – М.: Наука, 1968. – 119 с.
11. Aldughayman M., Thorogood C.J., Hawkins J.A. Neotypification of Cistanche tubulosa (Schenk) Wight ex Hook.f.: a name applied to a widely distributed, polyphyletic group of plants // Phytotaxa. – 2024. – T. 633, № 1. – P. 9–16. – DOI: 10.11646/phytotaxa.633.1.2.
12. Ben-Natan D., Thorogood C. A revision of the genus Cistanche (Orobanchaceae) in Israel, and considerations for its taxonomic circumscription in the Middle East // PhytoKeys. – 2025. – T. 260. – P. 213–236. – DOI: 10.3897/phytokeys.260.158426.
13. McNeal J.R., Bennett J.R., Wolfe A.D., Mathews S. Phylogeny and origins of holoparasitism in Orobanchaceae // American Journal of Botany. – 2013. – T. 100, № 5. – P. 971–983. – DOI: 10.3732/ajb.1200448.
14. Новопокровский И.В., Цвелев Н.Н. Заразиховые – Orobanchaceae // Флора СССР. – 1958. – Т. 23. – С. 19–117.
15. Флора Казахстана / под ред. Н.В. Павлова: в 9 т. – Алма. 1966. – 9 т. – Ата: Изд-во АН КазССР, 1966.
16. Абдулина С.А. Список сосудистых растений Казахстана / под ред. Р.В. Камелина. – Алматы: Стека, 1999. – 187 с.
17. Бутков А.Я. Семейство Orobanchaceae – Заразиховые // Флора Узбекистана: в 6 т. – Ташкент: АН УзССР, 1961. – Т. 1. – С. 503–522.
18. Тожибаев К.Ш., Бешко Н.Ю., Шомуродов Х.Ф. Кадастр флоры Узбекистана: Навоийская область. – Ташкент: Фан, 2019. – 181 с.
19. Тожибаев К.Ш., Бешко Н.Ю., Шомуродов Х.Ф., Кодиров У.Х., Тургинов О.Т., Шарипова В.К. Кадастр флоры Узбекистана: Кашкадарьинская область. С. 211–214. – Ташкент: Фан, 2019.
20. Коровина О.Н., Бахиев А., Таджитдинов М.Т., Сарыбаев Б. Иллюстрированный определитель высших растений Каракалпакии и Хорезма: в 2 т. – Ташкент: Фан, 1982–1983. – Т. 1. – 216 с.; Т. 2. – 214 с.

21. Тажетдинова Д.М., Палуаниязова Д.А., Курбаниязова Г.Т. Виды рода Cistanche Hoffmanns. et Link в Каракалпакстане и их распространение // Вестник ККО АН РУз. – 2018. – С. 32–35.
22. Халилов С. Паразитические растения пустынь Средней Азии. – Ташкент: Фан, 1985. – 144 с.
23. Тожибаев К.Ш., Бешко Н.Ю., Попов В.А. Ботанико-географическое районирование Узбекистана // Ботанический журнал. – 2016. – Т. 101, № 10. – С. 1105–1132.
24. Абдуллаев Р.Х. Анатомия стебля Cistanche salsa // Вестник Каракалпакского университета. – 2021. – № 2. – С. 45–51.
25. Маматова Г.Б., Худайбергенов А. Гистологические особенности Cistanche salsa в зависимости от субстрата // Узбекский биологический журнал. – 2020. – № 3. – С. 67–72.

References

1. Editorial Committee of Flora Reipublicae Popularis Sinicae (ed.). Flora Reipublicae Popularis Sinicae. – Beijing: Science Press, 1990. – Vol. 69. – P. 69–124.
2. Yoder J.I., Scholes J.D. Host–parasite interactions in parasitic plants: a molecular and evolutionary perspective // Plant Cell. – 2010. – Vol. 22. – P. 2263–2279.
3. Karzhaubekova Zh.Zh., Gemedzhieva N.G., Nabiyeva Zh.S. [On phytochemical investigations of Cistanche salsa (Orobanchaceae)] // Khimiya rastitelnogo syrya. – 2016. – No. 4. – P. 123–130. – DOI: 10.14258/jcprm.2016041347. (In Russ.).
4. Li Z., Lin H., Gu L., Gao J., Tzeng C.-M. Herba Cistanche (Rou Cong-Rong): One of the Best Pharmaceutical Gifts of Traditional Chinese Medicine // Frontiers in Pharmacology. – 2016. – Vol. 7. – DOI: 10.3389/fphar.2016.00041.
5. Hoffmannsegg J.C.C., Link H.F. Flore Portugaise, ou Description de toutes les plantes qui croissent naturellement en Portugal. – Berlin, 1809. – Vol. 1. – P. 85–88.
6. Joel D.M., Gressel J., Musselman L.J. (eds.). Parasitic Orobanchaceae: Parasitic Mechanisms and Control Strategies. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. – XVII, 513 P. DOI: 10.1007/978-3-642-38146-1.
7. Miao Y., Chen H., Xu W., Yang Q., Liu C., Huang L. Structural mutations of small single copy (SSC) region in the plastid genomes of five Cistanche species and inter-species identification // BMC Plant Biology. – 2022. – Vol. 22. – Art. 412. – DOI: 10.1186/s12870-022-03682-x.
8. Tank D.C., Beardsley P.M., Kelchner S.A., Olmstead R.G. Review of the systematics of Scrophulariaceae s.l. and their current disposition // Australian Systematic Botany. – 2006. – Vol. 19. – P. 289–307.
9. Berdimbetova G.E., Orazova Sh.Sh. [General characteristics and biological features of representatives of the family Orobanchaceae – Broomrapes growing in the Republic of Karakalpakstan] // Vestnik KKO AN RUz. – 2022. – No. 2. – P. 56–65. (In Russ.).
10. Beilin I.G. [Flowering hemiparasites and parasites]. – Moscow: Nauka, 1968. – 119 P. (In Russ.).

11. Aldughayman M., Thorogood C.J., Hawkins J.A. Neotypification of Cistanche tubulosa (Schenk) Wight ex Hook.f.: a name applied to a widely distributed, polyphyletic group of plants // Phytotaxa. – 2024. – Vol. 633, No. 1. – P. 9–16. – DOI: 10.11646/phytotaxa.633.1.2.
12. Ben-Natan D., Thorogood C. A revision of the genus Cistanche (Orobanchaceae) in Israel, and considerations for its taxonomic circumscription in the Middle East // PhytoKeys. – 2025. – Vol. 260. – P. 213–236. – DOI: 10.3897/phytokeys.260.158426.
13. McNeal J.R., Bennett J.R., Wolfe A.D., Mathews S. Phylogeny and origins of holoparasitism in Orobanchaceae // American Journal of Botany. – 2013. – Vol. 100, No. 5. – P. 971–983. – DOI: 10.3732/ajb.1200448.
14. Novopokrovsky I.V., Tzvelev N.N. [Orobanchaceae] // Flora SSSR. – 1958. – Vol. 23. – P. 19–117. (In Russ.).
15. [Flora Kazakhstana] / ed. N.V. Pavlov: in 9 vols. – Alma-Ata: Academy of Sciences of the Kazakh SSR, 1956–1966. – 9 vols. (In Russ.).
16. Abdulina S.A. [List of vascular plants of Kazakhstan]. – Almaty: Steka, 1999. – 187 P. (In Russ.).
17. Butkov A.Ya. [Family Orobanchaceae – Broomrapes] // Flora Uzbekistana: in 6 vols. – 1961. – Vol. 1. – P. 503–522. (In Russ.).
18. Tojibayev K.Sh., Beshko N.Yu., Shomurodov Kh.F. [Flora cadastre of Uzbekistan: Navoiy Region]. – Tashkent: Fan, 2019. – 181 P. (In Russ.).
19. Tojibayev K.Sh., Beshko N.Yu., Shomurodov Kh.F., Kodirov U.Kh., Turginov O.T., Sharipova V.K. [Flora cadastre of Uzbekistan: Kashkadarya Region]. – Tashkent: Fan, 2019. – P. 211–214 (In Russ.).
20. Korovina O.N., Bakhiev A., Tadjitdinov M.T., Sarybaev B. [Illustrated key to higher plants of Karakalpakia and Khorezm]: in 2 vols. – Tashkent: Fan, 1982–1983. – Vol. 1. – 216 P.; Vol. 2. – 214 P. (In Russ.).
21. Tazhetdinova D.M., Paluaniyazova D.A., Kurbaniyazova G.T. [Species of the genus Cistanche Hoffmanns. et Link in Karakalpakstan and their distribution] // Vestnik KKO AN RUz. – 2018. – P. 32–35. (In Russ.).
22. Khalilov S. [Parasitic plants of the deserts of Central Asia]. – Tashkent: Fan, 1985 (In Russ.).
23. Tojibayev K.Sh., Beshko N.Yu., Popov V.A. [Botanical-geographical zonation of Uzbekistan] // Botanicheskiy Zhurnal. – 2016. – Vol. 101, No. 10. – P. 1105–1132. (In Russ.).
24. Abdullaev R.Kh. [Anatomy of the stem of Cistanche salsa] // Vestnik Karakalpakskogo universiteta. – 2021. – No. 2. – P. 45–51. (In Russ.).
25. Mamatova G.B., Khudaybergenov A. [Histological features of Cistanche salsa depending on substrate] // Uzbek Biological Journal. – 2020. – No. 3. – P. 67–72. (In Russ.).

Статья поступила в редакцию: 11.09.2026
Статья принята к публикации: 17.09.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 556.55+614.777+543.3

Эколого-гигиенические особенности и химический состав воды закрытого озера Аякагитма Бухарской области

Жумаева Шоиста Болтаевна
PhD, ассистент
кафедры медицинской биологии, Бухарский государственный медицинский институт имени Абу Али ибн Сино
Республика Узбекистан, г. Бухара
ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-2267-2698
E-mail: shoista_jumayeva@bsmi.uz

Ecological and hygienic characteristics and chemical composition of water in the closed Ayakagitma lake, Bukhara region

Zhumaeva Shoista Boltaevna
PhD, Assistant
at the Department of Medical Biology, Bukhara State Medical Institute named after Abu Ali ibn Sino
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Аннотация

Озеро Аякагытма представляет собой антропогенно-природный водоём, сформировавшийся преимущественно за счёт поступления коллекторно-дренажных вод с орошаемых сельскохозяйственных земель. Особенностью его экологического и санитарно-гигиенического состояния является питание водоёма возвратными водами ирригационных систем, грунтовыми водами и атмосферными осадками. Котловина озера окружена солончаками и глинистыми участками, а его влажные глинистые берега в отдельных местах образуют вязкие и потенциально опасные участки. Поступление дренажных стоков с сельскохозяйственных полей способствует накоплению в воде минеральных солей, нитратов, остатков удобрений, пестицидов и других химических загрязнителей. В связи с этим вода озера не может использоваться для питьевого водоснабжения без проведения глубокой очистки. Ограничения распространяются также на непосредственное использование воды в бытовых целях вследствие риска химического и микробиологического загрязнения. Санитарно-экологическое состояние водоёма во многом зависит от стабильности функционирования коллекторно-дренажной системы и объёмов поступающих стоков. Целью исследования является комплексная оценка экологического, гидрохимического и санитарно-

Библиографическое описание: Жумаева Ш.Б. Эколого-гигиенические особенности и химический состав воды закрытого озера Аякагитма Бухарской области // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23520

гигиенического состояния воды озера Аякагытма. Результаты исследования могут быть использованы для мониторинга качества воды и разработки мероприятий по снижению экологических рисков.

Abstract

Lake Ayakagitma is an anthropogenic-natural water body formed as a result of the discharge of collector-drainage water from irrigated agricultural lands. Its ecological and hygienic characteristics are primarily determined by the inflow of return (collector-drainage) water from irrigation systems, as well as groundwater and atmospheric precipitation. The lake basin is surrounded by saline soils and clayey areas. Its ecological and geographical features include wet clayey shores that form viscous and potentially hazardous marshy areas. Due to the inflow of drainage water from agricultural fields, the lake water contains elevated concentrations of mineral salts, as well as residues of fertilizers and agrochemicals, including pesticides and nitrates. The water is unsuitable for drinking water supply without advanced treatment. Its direct use for domestic purposes is also restricted due to the risk of microbiological and chemical contamination. The sanitary condition of the water body depends on the stable operation of the drainage network and the volume of incoming discharges.

In this regard, the study of the ecological condition of Lake Ayakagitma, one of the major closed water bodies in the region, is of particular relevance. This article presents the results of a comprehensive ecological-hygienic and hydrochemical study of the water of the closed Ayakagitma Lake.

Ключевые слова: озеро Аякагитма, замкнутый водоём, минерализация воды, засоление, химический состав воды, эколого-гигиеническая оценка, коллекторно-дренажные воды.

Keywords: Lake Ayakagitma, closed water body, water mineralization, salinization, chemical composition of water, ecological-hygienic assessment, collector-drainage waters.

Введение

Закрытые (бессточные) озёра, расположенные в условиях засушливого климата бассейна Нижнего Зарафшана, являются одним из основных источников воды аридных регионов и играют важную роль в сохранении водных ресурсов и экологического баланса региона [3]. Поскольку такие водоёмы, не имеющие естественного стока, пополняются главным образом за счёт коллекторно-дренажных вод и сезонных осадков, их водный режим и химический состав находятся в непосредственной зависимости от антропогенной нагрузки и процессов испарения.

В последние годы в результате изменения климата, увеличения числа аномально жарких дней и усиления испарения в озёрах засушливых регионов наблюдается снижение уровня воды и повышение степени минерализации и засолённости [15]. Эти процессы приводят к деградации водной экосистемы, обеднению флоры и фауны водоёма, а также негативно отражаются на среде обитания и здоровье населения, проживающего в окрестностях водоёма [15]. Отмечено, что в бассейне Аральского моря засолённость воды и ухудшение её качества также создают серьёзную угрозу для здоровья населения [2].

В связи с этим изучение экологического состояния озера Аякагитма — одного из крупных закрытых водоёмов региона — приобретает особую актуальность [1]. Цель исследования заключается в комплексной оценке эколого-гигиенического состояния и химического состава воды озера в весенний сезон, определении степени минерализации и загрязнения, а также в анализе причинно-следственных связей наблюдаемых изменений [11].

Материалы и методы

Объектом исследования является закрытое озеро Аякагитма, расположенное в нижнем течении реки Зарафшан, в 150 км к северу от города Бухары, на территории Кызылкумского округа. В административном отношении озеро находится на территории аула Огитма, относящегося к сходу граждан махалли Кукча Гиждуванского района Бухарской области, к северу от Шафирканского и Гиждуванского районов, на границе с Навоийской областью [1]. С юго-восточной стороны в озеро поступают сточные воды через сбросные коллекторы Шафиркан и Огитма, а также воды атмосферных осадков зимне-весеннего периода.

Воды, поступающие из коллектора, за 4–5 км до озера низвергаются каскадом с возвышенности, вначале достигая в чистом виде глубины 8–10 м, а затем, приобретая на протяжении 4–5 км песчано-илистый оттенок, доходят до водоёма.

Пробы воды были отобраны в пяти точках весной 2026 года: входная часть озера (коллектор Огитма), прибрежная зона, западная часть озера, а также родники вокруг озера (родник Кайар и родниковая вода). Пробы воды отбирали с 9 часов утра; на момент отбора проб температура воды составляла 16–24 °C, температура воздуха — 28–38 °C. Лабораторный анализ водных проб проводился в лаборатории отдела мониторинга загрязнения окружающей среды (МЗОС) при Управлении экологии, охраны окружающей среды и изменения климата Бухарской области (регистрационный номер ML.1453). Показатели определялись фотоколориметрическим, флуориметрическим и гравиметрическим методами. Измерения проводились на основании следующих нормативных документов: O‘z O‘U 0682:2015, 0705:2016, 0696:2015, 0676:2015, 0697:2015, 0418:2009 и 0495:2010 [4–10]. Были проанализированы следующие показатели: pH, сухой остаток, хлориды, сульфаты, ионы аммония, нитриты, нитраты и взвешенные вещества.

Результаты и их обсуждение

Согласно морфометрическим показателям озера, его длина составляет 15–20 км, наибольшая ширина — 8 км, средняя ширина — 5 км, площадь — 110–112 км², объём воды — 0,9–1,1 млрд м³, а периметр водной поверхности составляет 75 км. Максимальная глубина — 40–45 м, средняя глубина — 8–10 м; по этому показателю озеро считается самым глубоким среди водоёмов Нижнего Зарафшана [1].

Полученные данные показали, что степень минерализации в различных точках озера резко различается. Содержание сухого остатка во входной части составило 6100 мг/л, тогда как в прибрежной зоне оно возросло до 134450 мг/л, а в западной части — до 138400 мг/л.

Столь высокая минерализация позволяет отнести воду озера к категории сильнозасолённых (гиперминерализованных) вод, что объясняется процессом накопления солей за счёт испарения, характерным для бессточных водоёмов [15] (табл. 1).

Таблица 1. Результаты химического анализа воды в различных участках озера Аякагитма и родников (весенний сезон, 2026 г.)

№	Показатель (единица измерени)	Входная часть	Прибрежная зона	Западная часть	Родник «Кайнар»	Родниковая вода
1	pH	7,0	7,0	6,5	7,0	7,0
2	Сухой остаток, мг/л	6100	134450	138400	3800	5150
3	Хлориды, мг/л	3128,9	53886,5	55624,8	2085,9	2955,1
4	Сульфаты, мг/л	1152,7	27377	28338	1104,7	1296,8
5	Ион аммония, мг/л	1,42	3,25	3,8	1,67	1,25
6	Нитриты, мг/л	0,18	0,31	0,4	0,16	0,085
7	Нитраты, мг/л	9,1	6,6	7,8	5,5	7,8
8	Взвешенные вещества, мг/л	18	21	23	17	15

В ионном составе воды преобладают хлориды (в прибрежной зоне — 53886,5 мг/л, в западной части — 55624,8 мг/л) и сульфаты (соответственно 27377 и 28338 мг/л), что свидетельствует о хлоридно-сульфатном составе воды [14]. Во входной части и в родниках данные показатели значительно ниже (хлориды — 2085,9–3128,9 мг/л, сульфаты — 1104,7–1296,8 мг/л), что подтверждает: поступающая в озеро вода минерализована в меньшей степени по сравнению с основной акваторией, а основное засоление формируется непосредственно в самом водоёме за счёт испарения [12].

Значение pH находилось в диапазоне 6,5–7,0, то есть было близким к нейтральному. Повышенное по сравнению с входной частью и родниками содержание иона аммония (в прибрежной и западной частях — 3,25–3,8 мг/л) и нитритов (0,31–0,4 мг/л) свидетельствует о протекании в воде процессов органического загрязнения и эвтрофикации; в закрытых озёрах засолённость и биогенная нагрузка при взаимном воздействии оказывают значительное влияние на состояние экосистемы [3, 13]. Содержание взвешенных веществ находилось в диапазоне 15–23 мг/л, нефтепродукты же не были обнаружены ни в одной из точек.

Для сравнения, в водах Приаралья (Каракалпакстан) общее содержание растворённых веществ зафиксировано в диапазоне 563–3852 мг/л [2]; показатели же в прибрежной и западной зонах озера Аякагитма более чем в десять раз превышают это значение, что свидетельствует о чрезвычайно высокой степени засолённости водоёма.

Лабораторные результаты соответствуют полевым наблюдениям. Из-за преобладания объёма испаряющейся воды над объёмом воды, поступающей в озеро из коллекторов, уровень воды неуклонно снижается: если 20 лет назад, по данным спутниковых измерений, площадь водной поверхности озера составляла примерно 12000 гектаров, то в настоящее время этот показатель сократился до 8000 гектаров. В результате снижения уровня воды

берега расширились, заросли тамариска увеличились, а численность водоплавающих птиц (лебедь, утка, лысуха) сократилась [15]. В последние годы исчезновение рыбы в озере, распространение неприятного запаха от воды и отказ населения от купания свидетельствуют о резком ухудшении качества воды и деградации экосистемы. Вокруг озера имеется множество родников, вода которых прозрачная и холодная; местное население использует эту воду в культурно-бытовых целях и для скота, однако она непригодна в качестве питьевой воды. В юго-западной части озера отмечен выход на поверхность горячего минерального источника с температурой воды 45–50 °C.

Потребность населения, проживающего в ауле, в питьевой воде покрывается за счёт доставки специальными автоцистернами из Гиждуванского района; для хранения питьевой воды каждое хозяйство использует колодцы с забетонированными по периметру стенками.

В последние годы среди местного населения отмечается рост заболеваемости эндемическим зобом, головными болями, аллергическими заболеваниями, бронхиальной астмой и болями в костях. В других исследованиях, проведённых в данном регионе, деградация окружающей среды и ухудшение качества воды также связывались с заболеваемостью населения [2]. В связи с этим данное состояние здоровья населения может быть обусловлено ухудшением качества воды и состояния окружающей среды, однако для точного установления причинно-следственной связи необходимы дополнительные медико-эпидемиологические исследования.

Выводы

Степень минерализации воды закрытого озера Аякагитма резко различается в зависимости от точки отбора проб; в прибрежной и западной частях содержание сухого остатка достигает 134450–138400 мг/л, что относит воду к категории чрезвычайно сильнозасолённых вод хлоридно-сульфатного состава.

1. Повышение содержания иона аммония и нитритов указывает на протекание в воде процессов органического загрязнения и эвтрофикации; это подтверждается исчезновением рыбы и появлением неприятного запаха.

2. Под воздействием изменения климата, усиления испарения и коллекторно-дренажных вод уровень воды и площадь озера последовательно сокращаются, а его экосистема подвергается деградации.

3. Для оценки состояния озера и прилегающих к нему источников воды, а также их влияния на здоровье населения целесообразно проведение регулярного мониторинга и комплексных медико-экологических исследований, а также придание озеру и прилегающей к нему территории статуса охраняемой природной территории [1].

В связи с этим изучение экологического состояния озера Аякагитма — одного из крупных закрытых водоёмов региона — приобретает особую актуальность. В статье представлены результаты комплексного эколого-гигиенического и гидрохимического исследования воды закрытого озера Аякагитма.

Список литературы

1. Қодиров А.А. Географические основы организации охраняемой территории вокруг озера Оёқоғитма // Экономика и социум. – 2025. – № 10 (136). URL: www.iupr.ru (дата обращения: 30.10.2026).
2. Bartrem C., Kurbanov M.I., Keller B.D., Fiori A. von Lindern I., Khajiev P.Z., Rustamov D., Lee J., Steiner M., Paluaniyazova Z. Organochlorine pesticides and salinity in Karakalpakstan, Uzbekistan: environmental health risks associated with the Aral Sea crisis. International Journal of Environmental Research and Public Health. 2025; 22(11): 1751. – DOI: 10.3390/ijerph22111751.
3. Jiang X., Liu C., Hu Y., Shao K., Tang X., Gao G., Qin B. Salinity-linked denitrification potential in endorheic Lake Bosten (China) and its sensitivity to climate change. Frontiers in Microbiology. 2022; 13: 922546. – DOI: 10.3389/fmicb.2022.922546.
4. O‘z O‘U 0676:2015. Вода. Методы отбора и подготовки проб. – Ташкент, 2015.
5. O‘z O‘U 0682:2015. Методы определения качества воды. – Ташкент, 2015.
6. O‘z O‘U 0696:2015. Методы определения растворённых веществ в воде. – Ташкент, 2015.
7. O‘z O‘U 0697:2015. Методы определения соединений азота в воде. – Ташкент, 2015.
8. O‘z O‘U 0705:2016. Методы определения показателей качества воды. – Ташкент, 2016.
9. O‘z O‘U 0418:2009. Определение взвешенных веществ в воде (гравиметрический метод). – Ташкент, 2009.
10. O‘z O‘U 0495:2010. Определение нефтепродуктов в воде (флуориметрический метод). – Ташкент, 2010.
11. Rakhmanin Yu. A., Onishchenko G.G. Hygienic Assessment of Drinking Water Supply of the Population of the Russian Federation: Problems and the Way Their Rational Decision // Hygiene and Sanitation. – 2022. – T. 101, № 10. – P. 1158–1166. – DOI: 10.47470/0016-9900-2022-101-10-1158-1166.
12. Trofimovich E.M. Hygiene Standards of Chemical Elements of Drinking Water // Hygiene and Sanitation. – 2023. – T. 102, № 2. – P. 126–134. – DOI: 10.47470/0016-9900-2023-102-2-126-134.
13. Valeev T.K., Rakhmanin Yu. A., Suleimanov R.A., Malysheva A.G., Bakirov A.B., Rakhmatullin N.R., Rakhmatullina L.R., Daukaev R.A., Baktybaeva Z.B. Experience on the Environmental and Hygienic Assessment of Water Pollution in the Territories Referred to Oil Refining and Petrochemical Complexes // Hygiene and Sanitation. – 2020. – T. 99, № 9. – P. 886–893. – DOI: 10.47470/0016-9900-2020-99-9-886-893.
14. Valeev T.K., Rakhmanin Yu. A., Suleymanov R.A., Malysheva A.G., Gimranova G.G., Rakhmatullin N.R., Rakhmatullina L.R., Baktybaeva Z.B. Characteristics of the Risk to the Health of the Population of the Oil-Producing Region Associated with Environmental Factors // Hygiene and Sanitation. – 2021. – T. 100, № 11. – P. 1310–1316. – DOI: 10.47470/0016-9900-2021-100-11-1310-1316.

15. Wurtsbaugh W.A., Miller C., Null S.E. DeRose R.J., Wilcock P., Hahnenberger M., Howe F.P., Moore J.N. Decline of the World’s Saline Lakes // Nature Geoscience. – 2017. – T. 10, № 11. – P. 816–821. – DOI: 10.1038/ngeo3052.

References

1. Qodirov A.A. [Geographic foundations of organizing a protected territory around Lake Oyqoghítma]. Ekonomika i sotsium,. – 2025. – No. 10 (136). (accessed: 30.10.2026). (In Russ.).
2. Bartrem C., Kurbanov M.I., Keller B.D., Fiori A., von Lindern I., Khajiev P.Z., Rustamov D., Lee J., Steiner M., Paluaniyazova Z. Organochlorine pesticides and salinity in Karakalpakstan, Uzbekistan: environmental health risks associated with the Aral Sea crisis. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2025, vol. 22, no. 11, P. 1751. DOI: 10.3390/ijerph22111751.
3. Jiang X., Liu C., Hu Y., Shao K., Tang X., Gao G., Qin B. Salinity-linked denitrification potential in endorheic Lake Bosten (China) and its sensitivity to climate change. Frontiers in Microbiology, 2022, vol. 13, art. 922546. DOI: 10.3389/fmicb.2022.922546.
4. O'z O'U 0676:2015. [Water. Methods of sampling and sample preparation]. Tashkent, 2015. (In Russ.).
5. O'z O'U 0682:2015. [Methods for determining water quality]. Tashkent, 2015. (In Russ.).
6. O'z O'U 0696:2015. [Methods for determining dissolved substances in water]. Tashkent, 2015. (In Russ.).
7. O'z O'U 0697:2015. [Methods for determining nitrogen compounds in water]. Tashkent, 2015. (In Russ.).
8. O'z O'U 0705:2016. [Methods for determining water quality indicators]. Tashkent, 2016. (In Russ.).
9. O'z O'U 0418:2009. [Determination of suspended solids in water (gravimetric method)]. Tashkent, 2009. (In Russ.).
10. O'z O'U 0495:2010. [Determination of petroleum products in water (fluorimetric method)]. Tashkent, 2010. (In Russ.).
11. Rakhmanin Yu.A., Onishchenko G.G. Hygienic Assessment of Drinking Water Supply of the Population of the Russian Federation: Problems and the Way Their Rational Decision. Hygiene and Sanitation, 2022, vol. 101, no. 10, P. 1158–1166. DOI: 10.47470/0016-9900-2022-101-10-1158-1166.
12. Trofimovich E.M. Hygiene Standards of Chemical Elements of Drinking Water. Hygiene and Sanitation, 2023, vol. 102, no. 2, P. 126–134. DOI: 10.47470/0016-9900-2023-102-2-126-134.
13. Valeev T.K., Rakhmanin Yu.A., Suleimanov R.A., Malysheva A.G., Bakirov A.B., Rakhmatullin N.R., Rakhmatullina L.R., Daukaev R.A., Baktybaeva Z.B. Experience on the Environmental and Hygienic Assessment of Water Pollution in the Territories Referred to Oil Refining and Petrochemical Complexes. Hygiene and Sanitation, 2020, vol. 99, no. 9, P. 886–893. DOI: 10.47470/0016-9900-2020-99-9-886-893.

14. Valeev T.K., Rakhmanin Yu.A., Suleymanov R.A., Malysheva A.G., Gimranova G.G., Rakhmatullin N.R., Rakhmatullina L.R., Baktybaeva Z.B. Characteristics of the Risk to the Health of the Population of the Oil Producing Region Associated with Environmental Factors. Hygiene and Sanitation, 2021, vol. 100, no. 11, P. 1310–1316. DOI: 10.47470/0016-9900-2021-100-11-1310-1316.
15. Wurtsbaugh W.A., Miller C., Null S.E., DeRose R.J., Wilcock P., Hahnenberger M., Howe F.P., Moore J.N. Decline of the World's Saline Lakes. Nature Geoscience, 2017, vol. 10, no. 11, P. 816–821. DOI: 10.1038/ngeo3052.

Статья поступила в редакцию: 24.10.2026
Статья принята к публикации: 30.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 581.5

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23635

Влияние агрохимических свойств засолённых почв на рост и морфометрические показатели Amorpha fruticosa L. в условиях Республики Каракалпакстан

Косбаулиева Баян Жарылкасыновна
ассистент кафедры Общая биологи
Каракалпакский государственный университет им. Бердаха
Республика Узбекистан, г. Нукус
E-mail: abboz-2@mail.ru

Ешчанова Саиёра Шукурилла кизи
ст. науч. сотр., Институт сельского хозяйства и агротехнологий Каракалпакстана
Республика Узбекистан, г. Нукус

Influence of agrochemical properties of saline soils on the growth and morphometric parameters of *Amorpha fruticosa L.* in the Republic of Karakalpakstan

Kosbaulieva Bayan Zharylkasynovna
Assistant
Department of General Biology, Berdakh Karakalpak State University

Eshchanova Saiyora Shukurilla kizi
Senior research fellow, Institute of Agriculture and Agrotechnologies of Karakalpakstan
Republic of Uzbekistan, Nukus

Аннотация

Статья посвящена оценке влияния агрохимических свойств засолённых почв на рост и морфометрические показатели *Amorpha fruticosa L.* в условиях Южного Приаралья. Исследования проведены в 2026 г. на трёх площадках Республики Каракалпакстан: в Нукусе, Элликкалинском и Тахтакупырском районах. Агрохимические показатели определяли в слоях почвы 0–30 и 30–50 см, а морфометрический анализ охватывал 90 растений, по 30 экземпляров на каждой площадке. Установлено, что средняя высота растений существенно различалась между территориями: в Элликкале она составила 3,10±0,53 м, тогда как в Нукусе — 2,01±0,41 м, а в Тахтакупыре — 2,01±0,57 м. Различия подтверждены однофакторным дисперсионным анализом ($F=45,53$; $p<0,001$) и критерием Краскела–Уоллиса ($H=41,97$; $p<0,001$). Элликкалинская площадка характеризовалась минимальным содержанием

Библиографическое описание: Косбаулиева Б.Ж., Ешчанова С.Ш. кизи Влияние агрохимических свойств засолённых почв на рост и морфометрические показатели Amorpha fruticosa L. в условиях Республики Каракалпакстан // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23635

растворимых солей — 1,0831 % в слое 0–30 см и 1,2238 % в слое 30–50 см, при содержании гумуса 0,59 % и общего азота 0,0068–0,0070 %. В Нукусе и Тахтакупыре солевая нагрузка была значительно выше, а рост растений — ниже. Полученные результаты показывают, что в исследованных условиях повышенное засоление выступает вероятным ограничивающим фактором роста A. fruticosa, даже при сравнительно благоприятном содержании отдельных элементов питания. Результаты могут быть использованы при подборе устойчивых кустарников для озеленения, фитомелиорации и восстановления засолённых территорий Каракалпакстана.

Abstract

This study evaluates the influence of the agrochemical properties of saline soils on the growth and morphometric parameters of *Amorpha fruticosa L*. in the Southern Aral Sea region. Field investigations were conducted in 2026 at three sites in the Republic of Karakalpakstan: Nukus, Ellikkala District, and Takhtakupyr District. Soil properties were determined at depths of 0–30 and 30–50 cm, while morphometric measurements included 90 plants, with 30 individuals examined at each site. Mean plant height differed markedly among the study areas: 3.10 ± 0.53 m in Ellikkala, compared with 2.01 ± 0.41 m in Nukus and 2.01 ± 0.57 m in Takhtakupyr. The differences were confirmed by one-way ANOVA ($F = 45.53$; $p < 0.001$) and the Kruskal–Wallis test ($H = 41.97$; $p < 0.001$). The Ellikkala site had the lowest soluble salt content, 1.0831 % at 0–30 cm and 1.2238 % at 30–50 cm, together with 0.59 % humus and 0.0068–0.0070 % total nitrogen. Salt loads were substantially higher at Nukus and Takhtakupyr, where plant growth was lower. The results indicate that, under the studied conditions, increased soil salinity is a likely limiting factor for A. fruticosa growth even when some nutrient indicators are comparatively favorable. These findings may support the selection of stress-tolerant shrubs for landscaping, phytomelioration, and restoration of salt-affected lands in Karakalpakstan.

Ключевые слова: Amorpha fruticosa L, засоление почвы, гумус, азот, рост растений, Каракалпакстан, Южное Приаралье.

Keywords: Amorpha fruticosa L, soil salinity, humus, nitrogen, plant growth, Karakalpakstan, Southern Aral Sea region.

Введение

Засоление почв относится к основным экологическим факторам, ограничивающим продуктивность растительного покрова в аридных и семиаридных регионах. Для Южного Приаралья данная проблема имеет особое значение вследствие высокой испаряемости, дефицита атмосферных осадков, минерализации грунтовых вод и вторичного накопления легкорастворимых солей в почвенном профиле. В этих условиях подбор древесных и кустарниковых растений, способных сохранять устойчивый рост при повышенной солевой нагрузке, представляет практический интерес для озеленения, фитомелиорации и восстановления деградированных территорий.

Amorpha fruticosa L. — многолетний кустарник семейства Fabaceae, характеризующийся широким экологическим диапазоном. Вид способен произрастать на почвах различной реакции среды и проявляет определённую устойчивость к засолению и засухе. Однако устойчивость вида не означает отсутствия морфометрической реакции на изменение почвенных условий.

Цель исследования — определить особенности роста *Amorpha fruticosa L.* в различных почвенно-экологических условиях Республики Каракалпакстан и оценить связь пространственных различий морфометрических показателей растений с засолением и агрохимическим состоянием почвы.

Материалы и методы

Исследования проведены в 2026 г. на трёх территориях Республики Каракалпакстан: Ботаническом саду г. Нукуса, Ботаническом саду имени Амира Темура Элликкалинского района и территории «Кыпшак аул» Тахтакупырского района. Агрохимические анализы почв выполнены Центром агрохимического анализа Республики Каракалпакстан. Для каждой территории исследованы слои 0–30 и 30–50 см. В почвенных образцах определяли сухой остаток, pH, суммарное содержание солей, подвижный фосфор P_2O_5, обменный калий K_2O, гумус, общий азот, нитратную форму азота NO_3, обменный аммоний NH_4, содержание органических веществ, показатель EC/TDS и влажность.

На каждой территории выполнены морфометрические измерения 30 экземпляров *A. fruticosa*; общий объём выборки составил 90 растений. Для статистического сравнения использовали высоту растений и другие однозначно интерпретируемые морфометрические показатели. Рассчитывали среднее арифметическое и стандартное отклонение (M±SD). Межгрупповые различия по высоте оценивали однофакторным ANOVA и критерием Краскела–Уоллиса; попарные сравнения — критерием Манна–Уитни с поправкой Холма. Уровень значимости принимали $p < 0{,}05$. Поскольку для каждой территории лабораторный анализ почвы представлен одним профилем с двумя глубинами, почвенные показатели не рассматривались как независимые повторности. Связь «почва–растение» интерпретировалась на уровне площадок. Для обобщения слоя 0–50 см рассчитывали средневзвешенные значения с учётом мощности горизонтов: $(X_{0\text{-}30}\times 30 + X_{30\text{-}50}\times 20)/50$.

Результаты и обсуждение

Исследованные территории существенно различались по уровню засоления, реакции среды и обеспеченности элементами питания. Наиболее низкое содержание солей отмечено в Элликкале. В Нукусе и Тахтакупыре наблюдалось увеличение содержания солей в горизонте 30–50 см (Таблица 1).

Таблица 1. Основные агрохимические характеристики почвы на исследуемых территориях

Показатель	Нукус 0–30 / 30–50	Элликкала 0–30 / 30–50	Тахтакупыр 0–30 / 30–50
pH	8,9 / 8,9	9,0 / 8,9	7,8 / 7,8
Соли, %	2,5718 / 4,9817	1,0831 / 1,2238	2,8653 / 4,1134
P_2O_5, мг/кг	16,27 / 18,93	7,33 / 23,06	7,33 / 7,33

Показатель	Нукус 0–30 / 30–50	Элликкала 0–30 / 30–50	Тахтакупыр 0–30 / 30–50
K_2O, мг/кг	88 / 130	120 / 162	242 / 220
Гумус, %	0,27 / 0,13	0,59 / 0,59	1,71 / 0,14
Общий N, %	0,0018 / 0,0022	0,0070 / 0,0068	0,0068 / 0,0055
NO_3, мг/л	68,4 / 82,1	48,2 / 50,4	89,3 / 69,3
NH_4, мг/кг	25,6 / 29,2	28,2 / 30,1	40,2 / 39,8
Орг. вещество, %	0,18 / 0,12	0,82 / 0,86	0,70 / 0,65
EC/TDS	1040 / 680	740 / 800	2620 / 1350
Влажность, %	9,6 / 7,2	2,1 / 2,5	5,2 / 8,5

Средняя высота растений в Элликкале достигала 3,10±0,53 м, тогда как в Нукусе и Тахтакупыре она составляла около 2,01 м. Однофакторный дисперсионный анализ выявил высокозначимые различия между площадками ($F=45,53$; $p<0,001$). Критерий Краскела–Уоллиса подтвердил различия ($H=41,97$; $p<0,001$) (Таблица 2).

Таблица 2. Морфометрические показатели Amorpha fruticosa, M±SD

Территория	n	Высота, м	Длина листа, см	Ширина листа, см
Нукус	30	2,01±0,41	2,86±0,73	1,52±0,51
Элликкала	30	3,10±0,53	3,73±0,77	1,67±0,50
Тахтакупыр	30	2,01±0,57	2,23±0,40	0,94±0,51

Наиболее высокая средняя высота растений отмечена в Элликкале, где средневзвешенное содержание солей в слое 0–50 см было минимальным. В Нукусе и Тахтакупыре средневзвешенная солевая нагрузка была приблизительно втрое выше, а средняя высота растений — существенно ниже (Таблица 3, рис. 1).

Таблица 3. Содержание солей в почве и средняя высота A. fruticosa

Территория	Соли 0–30, %	Соли 30–50, %	Средневзвешенно 0–50, %	Высота, м
Нукус	2,5718	4,9817	3,5358	2,01±0,41
Элликкала	1,0831	1,2238	1,1394	3,10±0,53
Тахтакупыр	2,8653	4,1134	3,3645	2,01±0,57

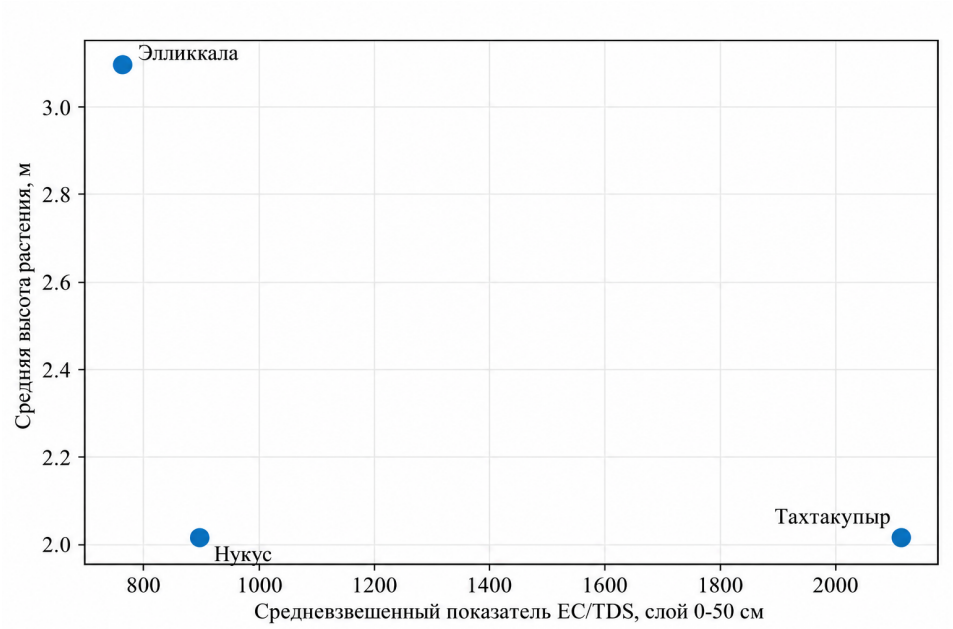


Рисунок 1. Связь средневзвешенного содержания солей в слое 0–50 см со средней высотой Amorpha fruticosa

Максимальное средневзвешенное значение EC/TDS зарегистрировано в Тахтакупырском районе — 2112, что приблизительно в 2,8 раза превышало показатель Элликкалы. При этом средняя высота растений в Тахтакупыре составляла 2,01±0,57 м против 3,10±0,53 м в Элликкале. Поскольку единица EC/TDS в исходных лабораторных протоколах отдельно не указана, значения приведены без переинтерпретации единиц.

Таблица 4. Показатели EC/TDS почвы и средняя высота Amorpha fruticosa L. на исследованных территориях

Территория	**EC/TDS 0–30**	**EC/TDS 30–50**	**Средневзвешенно 0–50**	**Высота, м**
Нукус	1040	680	896	2,01±0,41
Элликкала	740	800	764	3,10±0,53
Тахтакупыр	2620	1350	2112	2,01±0,57

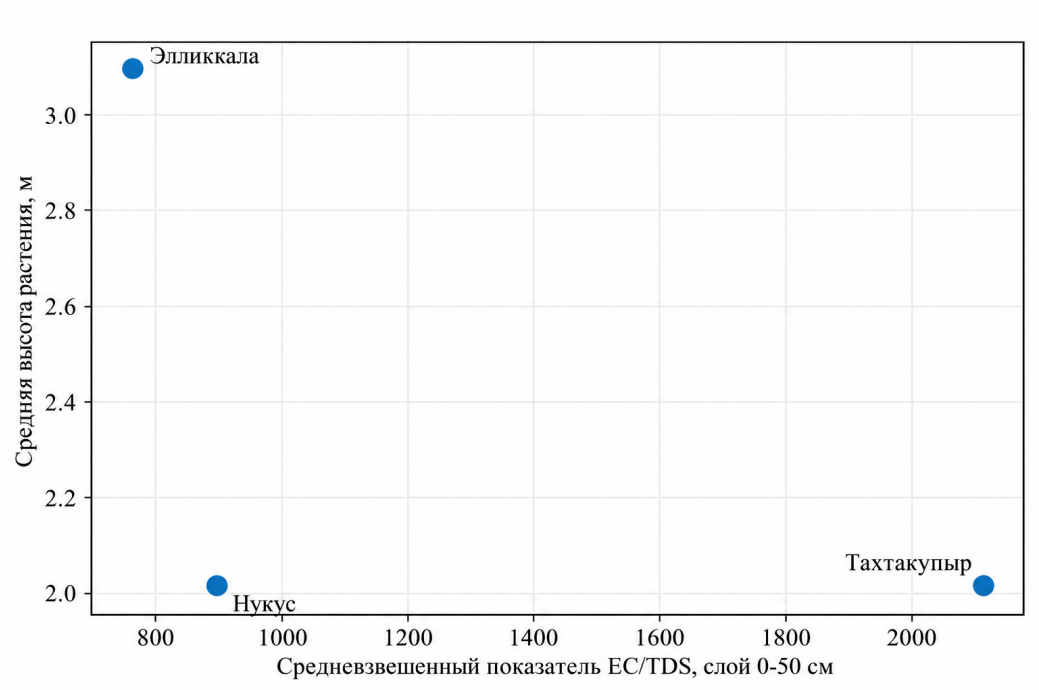


Рисунок 2. Связь средневзвешенного показателя EC/TDS слоя 0–50 см со средней высотой Amorpha fruticosa

Максимальное содержание отдельных компонентов почвенного плодородия не соответствовало максимальному росту растений. В Тахтакупыре средневзвешенное содержание гумуса было выше, чем в Элликкале, а содержание общего азота было сопоставимым, однако средняя высота растений оставалась существенно ниже (Таблица 5, рис 3).

Таблица 5. Содержание гумуса и общего азота в почве и высота Amorpha fruticosa L. на исследованных территория

Территория	**Гумус 0–30, %**	**Гумус 30–50, %**	**Гумус 0–50, %**	**N 0–30, %**	**N 30–50, %**	**N 0–50, %**	**Высота, м**
Нукус	0,27	0,13	0,214	0,0018	0,0022	0,00196	2,01
Элликкала	0,59	0,59	0,590	0,0070	0,0068	0,00692	3,10
Тахтакупыр	1,71	0,14	1,082	0,0068	0,0055	0,00628	2,01

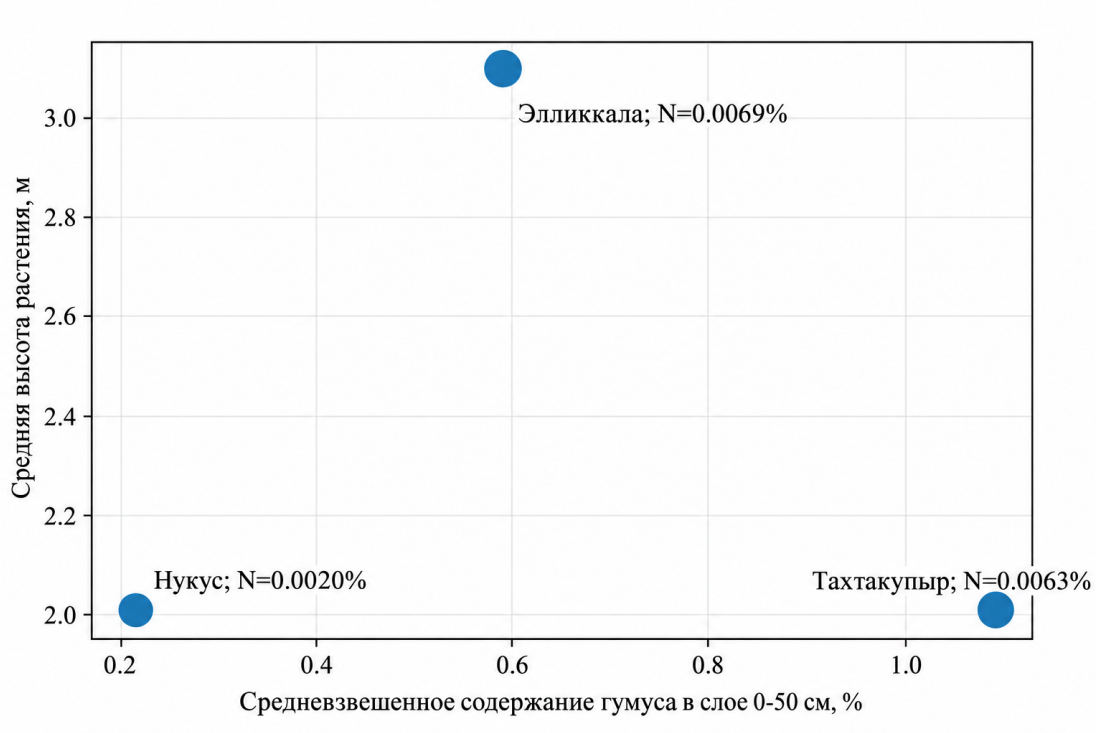


Рисунок 3. Соотношение средневзвешенного содержания гумуса, общего азота и средней высоты Amorpha fruticosa

Попарный анализ показал достоверное превышение высоты растений Элликкалы относительно Нукуса и Тахтакупыра ($p < 0{,}001$ после поправки Холма). Между Нукусом и Тахтакупыром значимых различий по высоте не выявлено. Величина эффекта для фактора «площадка» составила $\eta^2 = 0{,}511$, то есть около 51 % общей вариабельности высоты в данной выборке связано с различиями между исследованными площадками.

На рисунке 4 представлено распределение высоты *Amorpha fruticosa* на трёх исследованных территориях — в Нукусе, Элликкалинском и Тахтакупырском районах. Наиболее высокие значения отмечены в Элликкале, где средняя высота растений составила 3,10±0,53 м. Основная часть измеренных растений здесь характеризовалась высотой около 2,8–3,5 м, что свидетельствует о более интенсивном росте по сравнению с двумя другими площадками

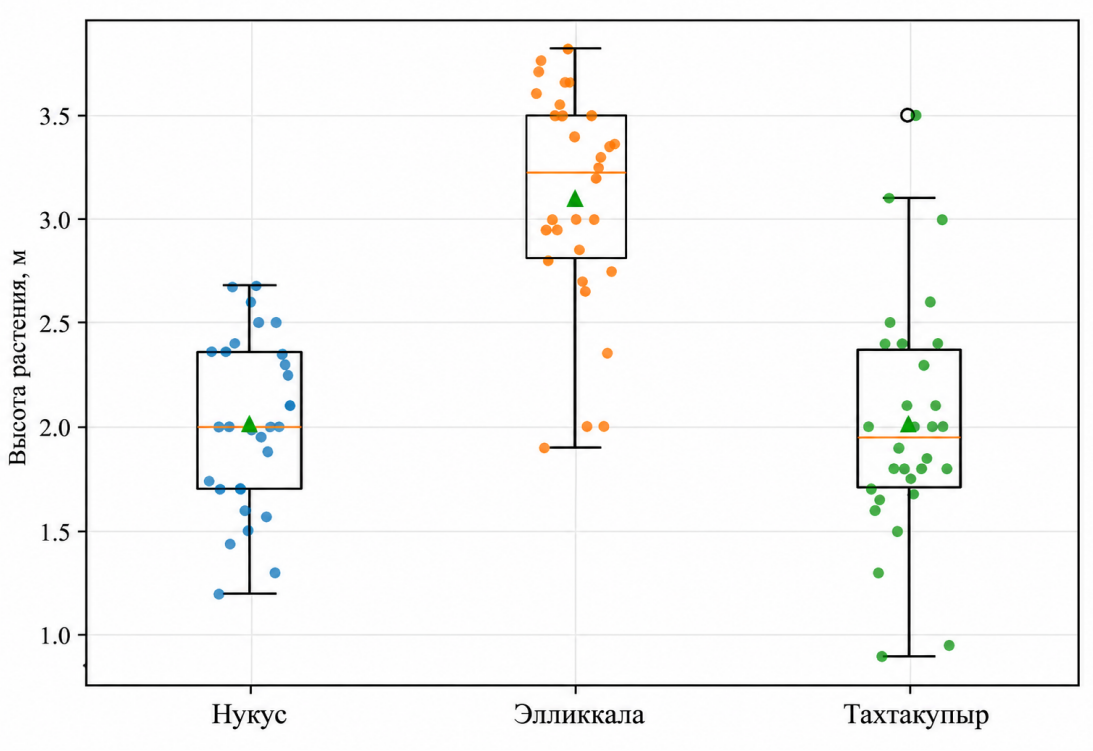


Рисунок 4. Распределение высоты Amorpha fruticosa на исследовательских площадках Нукуса, Элликкалы и Тахтакупыра (n=30 на площадку)

Совместный анализ почвенных и морфометрических данных показывает, что наиболее интенсивный рост A. fruticosa наблюдался на площадке с минимальной солевой нагрузкой, а не на территории с максимальным содержанием гумуса или минеральных форм азота. Элликкала характеризовалась содержанием солей около 1,1–1,2 % по всему исследованному профилю и средней высотой растений 3,10 м. В Нукусе и Тахтакупыре содержание солей было существенно выше, особенно в горизонте 30–50 см, а средняя высота составляла около 2 м.

Особенно информативно сравнение Элликкалы и Тахтакупыра. В Тахтакупыре верхний горизонт содержал 1,71 % гумуса, 242 мг/кг K_2O, 89,3 мг/л NO_3 и 40,2 мг/кг NH_4, однако растения не демонстрировали соответствующего усиления роста. Это позволяет предположить, что повышенная солевая нагрузка ограничивает реализацию потенциально благоприятного действия питательных элементов.

Высокий pH Элликкалинской почвы (8,9–9,0) не сопровождался снижением роста при сравнительно низком содержании солей. Следовательно, в исследованном диапазоне сама щёлочная реакция среды не объясняет наблюдаемые различия в высоте растений.

Полученные зависимости следует интерпретировать как межплощадочные экологические ассоциации. На каждой территории исследован один почвенный профиль, поэтому расчёт регрессионной или корреляционной значимости для связи почвенных показателей со средней высотой при n=3 площадках методически недостаточен. Для подтверждения причинно-следственной связи необходимо увеличить число независимых почвенных повторностей и проводить отбор почвы непосредственно в ризосфере отдельных растений.

Заключение

Наиболее интенсивный рост Amorpha *fruticosa* зарегистрирован в Элликкалинском районе, где средняя высота растений составила 3,10±0,53 м против 2,01±0,41 м в Нукусе и 2,01±0,57 м в Тахтакупырском районе. Элликкалинская площадка характеризовалась одновременно минимальной солевой нагрузкой: содержание солей составляло 1,0831 % в слое 0–30 см и 1,2238 % в слое 30–50 см. В Нукусе содержание солей возрастало с 2,5718 до 4,9817 %, а в Тахтакупыре — с 2,8653 до 4,1134 %. При этом высокое содержание гумуса, калия и минеральных форм азота в верхнем горизонте Тахтакупырской площадки не сопровождалось максимальным ростом растений, что указывает на вероятное ограничивающее действие повышенной солевой нагрузки. Таким образом, при оценке пригодности почв для произрастания *A. fruticosa* необходимо комплексно учитывать содержание растворимых солей, показатель EC/TDS, вертикальное распределение гумуса и азота, а также водный режим корнеобитаемого слоя. Для более строгой количественной оценки взаимосвязи «почва–рост» в дальнейших исследованиях необходимо увеличить число независимых почвенных повторностей на каждой площадке.

Список литературы

1. Абдиниязова Г. Дж., Избасханова Х.Б. Amorpha fruticosa L. o‘simligining bioekologiyasi va dorivor xususiyatlari // Partner conferences of the International Scientific Journal Research Focus. – 2026. – Т. 1, № 4. – P. 46–48. – DOI: 10.66073/ReFocus-Conf/QAXAI/1012.
2. Асаматдинов А.О., Кудыяров О.А., Маткаримова Г.Х. Оценка агроэкологического состояния засолённых почв Караузякского и Тахтакупырского районов Республики Каракалпакстан // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2026. – № 7 (148). – DOI: 10.32743/UniTech.2026.148.7.23184.
3. Карроматов И.Д., Такаева Ш.К. Экзотическое лекарственное растение аморфа кустарниковая // Биология и интегративная медицина. – 2019. – № 1 (29). – С. 220–226.
4. Косбаулиева Б.Ж. Экспериментальное исследование прорастания семян аморфы кустарниковой (Amorpha fruticosa L.) в лабораторных и тепличных условиях // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2026. – № 5 (143). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/22666 (дата обращения: 26.10.2026).
5. Мелиқўзиев А.А., Ергешев Д.А., Махкамов Т.Х. Инвазив ўсимлик Amorpha fruticosa L. нинг биоэкологик хусусиятлари ва кўпайтириш усуллари // Academic Research in Educational Sciences. – 2022. – Т. 3, № 7. – С. 168–175.
6. Отенова Ф.Т. Анализ показателей индекса засоленности почвы в различных районах Каракалпакстана // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2025. – № 12 (138). – DOI: 10.32743/UniChem.2025.138.12.21369.
7. Gao Z.-W., Mu Y.-G., Ding J.-J. et al. The effects of salinity stress on Amorpha fruticosa Linn. seed germination, physiological and biochemical mechanisms // Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca. – 2024. – T. 52, № 1. – Art. 13552. – DOI: 10.15835/nbha52113552.

8. Liu Z., Yang Y., Yang L. et al. Cloning and Functional Analysis of ZFP5 from Amorpha fruticosa for Enhancing Drought and Saline-Alkali Resistance in Tobacco // International Journal of Molecular Sciences. – 2025. – T. 26, № 8. – Art. 3792. – DOI: 10.3390/ijms26083792.
9. Sun X., Hu S., Wang X. et al. De novo assembly of Amorpha fruticosa L. transcriptome in response to drought stress provides insight into the tolerance mechanisms // PeerJ. – 2021. – T. 9. – DOI: 10.7717/peerj.11044.
10. Yang Y., Liu Z., Yang L. et al. Functional study of the AfRAP2 gene in Amorpha fruticosa L. tolerance to saline-alkali and drought stress // BMC Plant Biology. – 2026. – T. 26. – Art. 1532. – DOI: 10.1186/s12870-026-09778-y.

References

1. Abdiniyazova G.J., Izbasxanova X.B. [Bioecology and medicinal properties of the Amorpha fruticosa L. plant] // Partner conferences of the International Scientific Journal Research Focus. – 2026. – Vol. 1, No. 4. – P. 46–48. – DOI: 10.66073/ReFocus-Conf/QAXAI/1012.
2. Asamatdinov A.O., Kudyyarov O.A., Matkarimova G.Kh. [Agroecological assessment of saline soils in the Karauzyak and Takhtakupyr districts of the Republic of Karakalpakstan] // Universum: tekhnicheskie nauki. – 2026. – No. 7 (148). – DOI: 10.32743/UniTech.2026.148.7.23184. (In Russ.).
3. Karomatov I.D., Takaeva Sh.K. [Exotic medicinal plant – false indigo bush] // Biologiya i integrativnaya meditsina. – 2019. – No. 1 (29). – P. 220–226. (In Russ.).
4. Kosbaulieva B.Zh. [Experimental study of seed germination of false indigo bush (Amorpha fruticosa L.) under laboratory and greenhouse conditions] // Universum: khimiya i biologiya: elektron. nauchn. zhurn. – 2026. – No. 5 (143) [Электронный ресурс]. – URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/22666 (accessed: 26.10.2026). (In Russ.).
5. Meliqo‘ziev A.A., Ergeshev D.A., Makhkamov T.Kh. [Bioecological characteristics and propagation methods of the invasive plant Amorpha fruticosa L.] // Academic Research in Educational Sciences. – 2022. – Vol. 3, No. 7. – P. 168–175.
6. Otenova F.T. [Analysis of soil salinity index indicators in various areas of Karakalpakstan] // Universum: khimiya i biologiya. – 2025. – No. 12 (138). – DOI: 10.32743/UniChem.2025.138.12.21369. (In Russ.).
7. Gao Z.-W., Mu Y.-G., Ding J.-J. et al. The effects of salinity stress on Amorpha fruticosa Linn. seed germination, physiological and biochemical mechanisms // Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca. – 2024. – Vol. 52, No. 1. – Art. 13552. – DOI: 10.15835/nbha52113552.
8. Liu Z., Yang Y., Yang L. et al. Cloning and Functional Analysis of ZFP5 from Amorpha fruticosa for Enhancing Drought and Saline-Alkali Resistance in Tobacco // International Journal of Molecular Sciences. – 2025. – Vol. 26, No. 8. – Art. 3792. – DOI: 10.3390/ijms26083792.

9. Sun X., Hu S., Wang X. et al. De novo assembly of Amorpha fruticosa L. transcriptome in response to drought stress provides insight into the tolerance mechanisms // PeerJ. – 2021. – Vol. 9. – DOI: 10.7717/peerj.11044.
10. Yang Y., Liu Z., Yang L. et al. Functional study of the AfRAP2 gene in Amorpha fruticosa L. tolerance to saline-alkali and drought stress // BMC Plant Biology. – 2026. – Vol. 26. – Art. 1532. – P. 4–6. – DOI: 10.1186/s12870-026-09778-y.

ARTICLES IN ENGLISH

CHEMISTRY

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Received: 29.09.2026
Accepted: 23.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 666.94

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23608

Development of the composition of CAC 35 alumina cement clinker based on local raw materials

Aripova Mastura Hikmatovna
professor
Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent
E-mail: aripova1957@yandex.ru

Nabiyev Abdumalik Khamrodjonovich
PhD student
Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent
E-mail: Abdumalik1991@mail.ru

Разработка состава глинозёмного цементного клинкера CAC 35 на основе местного сырья

Арипова Мастура Хикматовна
проф.
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Библиографическое описание: Арипова М.Х., Набиев А.Х. Разработка состава глинозёмного цементного клинкера CAC 35 на основе местного сырья // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23608

For citation: Aripova M.H., Nabiyev A.K. Development of the composition of CAC 35 alumina cement clinker based on local raw materials // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23608

Набиев Абдумалик Хамроджонович
докторант
Ташкентский химико-технологический институт Ташкент
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Abstract

This article examines the formation of the raw material mixture composition for producing CAC 35 alumina cement clinker based on local mineral raw materials. The mineralogical composition of calcium aluminate cements and the conditions for forming the main clinker phases — calcium monoaluminate (CA), calcium dialuminate (CA_2), and $C_{12}A_7$, which determine the properties of alumina cement, are analyzed. The possibility of using Al_2O_3-rich mineral raw materials, limestone, and corrective components is substantiated. When selecting the raw material mixture composition, the influence of the CaO-to-Al_2O_3 ratio, as well as the contents of SiO_2 and Fe_2O_3, on the mineralogical composition of the clinker is considered. X-ray fluorescence and X-ray diffraction analyses are proposed to determine the chemical and mineralogical composition of the clinker. The research results may contribute to assessing the technological feasibility of producing CAC 35 clinker from local raw materials, rational resource utilization, improved production efficiency, and reduced cement production costs. Particular attention is given to achieving the required phase composition and technological characteristics of the final material. Optimizing component ratios enables controlled formation of aluminate phases, improved cement performance, and stable quality during industrial production and application.

Аннотация

В данной статье рассмотрены вопросы формирования состава сырьевой смеси для получения глиноземистого цементного клинкера ГЦ 35 на основе местного минерального сырья. Проанализированы минералогический состав кальциевых алюминатных цементов и условия образования основных клинкерных фаз — моноалюмината кальция (CA), диалюмината кальция (CA_2) и $C_{12}A_7$, определяющих свойства глиноземистого цемента. Обоснована возможность использования богатого Al_2O_3 минерального сырья, известняка и корректирующих компонентов. При выборе состава сырьевой смеси рассмотрено влияние соотношения CaO и Al_2O_3, а также содержания SiO_2 и Fe_2O_3 на формирование минерального состава клинкера. Для определения химического и минералогического состава предусмотрено применение рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализа. Результаты исследования могут способствовать оценке технологической возможности получения клинкера ГЦ 35 на основе местного сырья, рациональному использованию ресурсов, повышению эффективности производства и снижению себестоимости цемента. Особое внимание уделено обеспечению требуемого фазового состава и основных технологических характеристик получаемого готового материала. Установление оптимального соотношения компонентов позволяет целенаправленно регулировать образование алюминатных фаз, улучшать эксплуатационные свойства цемента и обеспечивать стабильность его качества при промышленном производстве и эксплуатации.

Keywords: alumina cement, calcium aluminate cement, CAC 35, cement clinker.

Ключевые слова: глиноземистый цемент, кальциевый алюминатный цемент, ГЦ 35, цементный клинкер.

Introduction

Calcium aluminate cements (CAC) differ significantly from Portland cements in terms of their mineralogical composition. In their clinker, the main binding phases include monocalcium aluminate (CA), calcium dialuminate (CA_2), and, in some cases, phases such as $C_{12}A_7$ [1, 2]. Scientific sources identify the CA phase as an important mineral component of calcium aluminate cements [5].

The book *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, edited by Hewlett and Liska, provides a detailed discussion of the chemical composition, production technology, hydration, and applications of calcium aluminate cements [1]. In this source, the abbreviated chemical formula of CA is given as $CaO \cdot Al_2O_3$, and calcium aluminate cements are classified as a group of special cements [1].

Although calcium aluminate cements were initially developed as sulfate-resistant cements, they are currently also used for rapid setting, high-temperature resistance, resistance to abrasive wear, and in special repair materials [5, 6].

From this perspective, the development of the composition of CAC 35 alumina cement clinker based on local raw materials is important not only technologically but also economically.

Research Objective

The main objective of the study is to develop an appropriate raw material composition for CAC 35 alumina cement clinker using local Al_2O_3-rich mineral raw materials, limestone, and corrective components.

To achieve this objective, the following tasks were established: determination of the chemical composition of local raw material samples; selection of Al_2O_3-rich components; determination of the optimal ratio of CaO and Al_2O_3; investigation of the formation conditions of CA, CA_2, and $C_{12}A_7$ phases in the clinker; determination of the firing regime of the raw material mixture; evaluation of the mineralogical and physical-mechanical properties of the resulting clinker.

Materials and Methods

The chemical analysis of the clinker was carried out using a Rigaku NEX CG energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer (USA).

X-ray diffraction analysis was performed based on diffraction patterns obtained using an XRD-6100 (Shimadzu, Japan) instrument.

The strength and setting time of the cement stone were determined in accordance with GOST 30744-2001. The chemical composition of the raw materials is presented in Table 1 [1].

Mineralogical Composition of Alumina Cement Clinker

The main mineral components of calcium aluminate cements are CA, CA_2, and $C_{12}A_7$ [1, 2, 5]. Their amounts depend on the ratio of CaO to Al_2O_3 in the raw material composition, as well as on the amounts of additional oxides such as SiO_2 and Fe_2O_3.

The formation reaction of monocalcium aluminate can be expressed in simplified form as follows:

$$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaAl_3O_4$$

or, in the abbreviated notation used in cement science:

$$C + a \rightarrow CA$$

This phase is considered one of the important hydraulically active components in calcium aluminate cements [1, 5].

CA_2 is formed according to the following reaction:

$$CaO + 2Al_2O_3 \rightarrow CaAl_4O_7$$

The $C_{12}A_7$ phase is one of the important components of the high-alumina calcium aluminate system, and its presence can significantly affect the setting process of cement [2, 5].

Scientific studies have shown that the hydration process of calcium aluminate cements is complex and that hydration products vary depending on temperature and moisture conditions [7]. In particular, the transformation of metastable hydrates into stable phases may affect the later-age strength of the cement stone [7,].

Selection of Local Raw Materials

When selecting raw materials for CAC 35 clinker, the main criteria are their chemical composition and their ability to provide the required oxides. Al_2O_3 is the most important component for alumina cement [1, 2].

Bauxite, alumina-rich clay, and other aluminum-containing mineral rocks can be used as sources of Al_2O_3.

Limestone serves as the main source of CaO. During the firing process:

$$CoCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

As a result of this reaction, free CaO is formed, which reacts with Al_2O_3 to form calcium aluminate phases.

It is important to control the amount of SiO_2 in the raw material composition. In calcium aluminate cements, silicon oxide is generally present in limited amounts, because an increase in its content may lead to the formation of aluminosilicate phases such as C_2AS [1, 5].

Results and discussion

Calculation of the Raw Material Mixture.

Table 1. Chemical composition of the main raw materials

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Other oxides	SO_3	L.O.I.
Limestone	3.0	1.5	1.0	50.0	1.2	1.1	0.2	42.0
Kaolin (AKF 78)	55.0	30.0	0.8	0.2	0.5	1.3	0.2	12.0
Granule (Shurtangaz)	0.2	89.0	0.1	0.4	0.2	2.0	0.1	8.0
Iron-containing industrial waste of Almalyk Mining and Metallurgical Complex	25.0	7.0	44.0	3.0	1.5	17.3		

Analyzed result(FP method, Scatter)

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ
1	Cl	0.0854	mass%	0.0004	<0.0001	0.0003
2	Al2O3	34.7	mass%	0.0312	0.0047	0.0141
3	SiO2	56.9	mass%	0.0321	0.0830	0.249
4	SO3	0.109	mass%	0.0012	0.0019	0.0057
5	K2O	1.34	mass%	0.0094	0.0062	0.0186
6	CaO	0.231	mass%	0.0036	0.0054	0.0161
7	TiO2	0.506	mass%	0.0032	0.0017	0.0050
8	V2O5	0.0252	mass%	0.0011	0.0027	0.0082
9	MnO	0.0113	mass%	0.0007	0.0017	0.0051
10	Fe2O3	0.738	mass%	0.0017	0.0006	0.0019
11	CuO	0.0040	mass%	0.0001	0.0002	0.0005
12	ZnO	0.0319	mass%	0.0003	0.0001	0.0003
13	Ga2O3	0.0071	mass%	0.0001	0.0002	0.0006
14	As2O3	0.0013	mass%	0.0001	0.0004	0.0012
15	SeO2	0.0004	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
16	Rb2O	0.0101	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
17	SrO	0.0042	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0002
18	Y2O3	0.0105	mass%	<0.0001	0.0001	0.0004
19	ZrO2	0.142	mass%	0.0008	0.0004	0.0013
20	Nb2O5	0.0066	mass%	0.0003	0.0004	0.0011
21	SnO2	0.0015	mass%	0.0001	0.0003	0.0009
22	BaO	0.0049	mass%	0.0005	0.0013	0.0038
23	WO3	0.0062	mass%	0.0003	0.0008	0.0023
24	Ir2O3	(0.0018)	mass%	0.0002	0.0007	0.0020
25	PtO2	0.0010	mass%	0.0001	0.0003	0.0009
26	Au2O	0.0008	mass%	<0.0001	0.0002	0.0007
27	PbO	0.0210	mass%	0.0002	0.0002	0.0005
28	La2O3	0.0152	mass%	0.0009	0.0021	0.0064
29	CeO2	0.0151	mass%	0.0011	0.0027	0.0081
30	Eu2O3	0.0581	mass%	0.0016	0.0029	0.0086
31	Dy2O3	(0.0089)	mass%	0.0013	0.0037	0.0110
32	U3O8	0.0014	mass%	<0.0001	0.0003	0.0008

Figure 1. Chemical composition of Angren kaolin (AKF 78) obtained using a Rigaku spectrometer

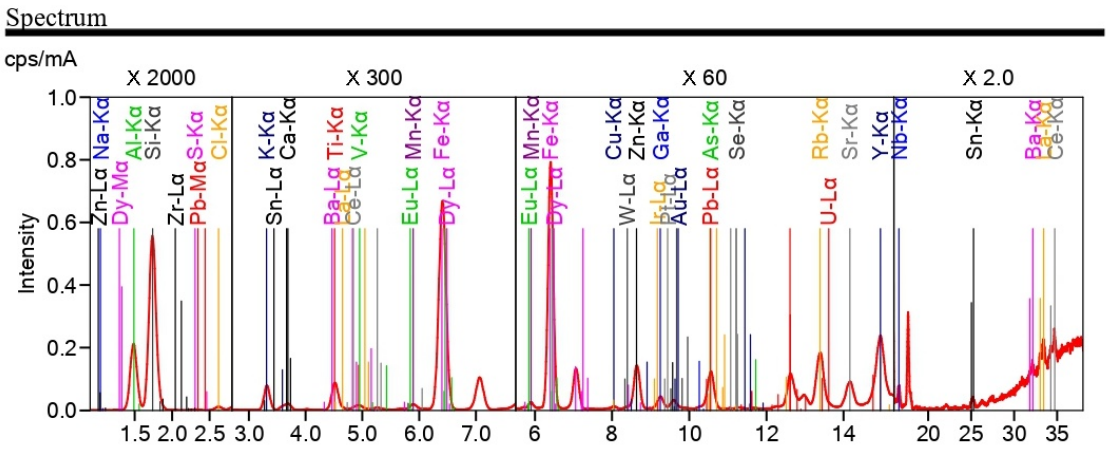


Figure 2. Chemical composition of Angren kaolin (AKF 78) obtained using a Rigaku spectrometer

When calculating the raw material composition of CAC 35 clinker, primary attention is paid to the ratio between CaO and Al_2O_3. The final composition of the raw material should be determined based on the chemical analysis of actual samples from the relevant deposits or quarries.

For laboratory experiments, several mixture variants consisting of Al_2O_3-rich raw materials, limestone, and corrective components can be prepared.

Table 2. Composition of the raw material mixture

Oxide	**Mass content, %**
SiO_2	14.7
Al_2O_3	27.6
Fe_2O_3	5.5
CaO	24.0
MgO	0.9
Other oxides	4.5
SO_3	0.15
L.O.I.	23.9

Table 3. Composition of the raw material mixtures

Raw material	**Mixture 1, %**	**Mixture 2, %**	**Mixture 3, %**
Limestone	47	47	45
Kaolin (AKF 78)	22	19	16
Granule (Shurtangaz)	23	23	23
Slag	8	11	16
Total	**100**	**100**	**100**

Table 4. Main chemical and mineralogical composition of the clinker

Chemical composition	**Content, %**	**Mineralogical composition**	**Content, %**	**Name**
CaO	33.6	CA ($CaAl_2O_4$)	50–60	Monocalcium aluminate
Al_2O_3	36.9	CA_2 ($CaAl_4O_7$)	10–20	Monocalcium dialuminate
SiO_2	21.0	$C_{12}A_7$ ($12CaO·7Al_2O_3$)	5–15	Calcium aluminate
Fe_2O_3	6.1	C_2S ($2CaO·SiO_2$)	5–10	Belite
—	—	C_2AS	5–10	Gehlenite

Analyzed result(FP method, Scatter)

No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	LLQ
1	Cl	0.0342	mass%	0.0003	0.0002	0.0006
2	Ac	0.0028	mass%	0.0002	0.0006	0.0019
3	MgO	0.666	mass%	0.0196	0.0434	0.130
4	Al2O3	36.9	mass%	0.0350	0.0185	0.0556
5	SiO2	21.0	mass%	0.0236	0.0087	0.0260
6	SO3	0.197	mass%	0.0016	0.0024	0.0072
7	K2O	0.399	mass%	0.0053	0.0074	0.0223
8	CaO	33.6	mass%	0.0381	0.0244	0.0731
9	TiO2	0.245	mass%	0.0034	0.0048	0.0143
10	V2O5	0.208	mass%	0.0025	0.0036	0.0107
11	Cr2O3	0.0063	mass%	0.0007	0.0019	0.0056
12	MnO	0.0751	mass%	0.0016	0.0024	0.0073
13	Fe2O3	6.11	mass%	0.0056	0.0098	0.0294
14	CuO	0.0688	mass%	0.0008	0.0007	0.0022
15	ZnO	0.192	mass%	0.0011	0.0009	0.0027
16	Ga2O3	0.0040	mass%	0.0002	0.0004	0.0012
17	As2O3	0.0032	mass%	0.0002	0.0007	0.0020
18	Rb2O	0.0024	mass%	<0.0001	<0.0001	0.0003
19	SrO	0.0157	mass%	0.0001	0.0002	0.0006
20	Y2O3	0.0052	mass%	<0.0001	0.0001	0.0003
21	ZrO2	0.177	mass%	0.0026	0.0026	0.0077
22	MoO3	0.0272	mass%	0.0026	0.0034	0.0103
23	Sb2O3	0.0045	mass%	0.0004	0.0007	0.0022
24	BaO	0.0153	mass%	0.0011	0.0025	0.0074
25	Ir2O3	(0.0012)	mass%	0.0004	0.0010	0.0031
26	PbO	0.0257	mass%	0.0004	0.0005	0.0016
27	Dy2O3	(0.0165)	mass%	0.0050	0.0151	0.0452

Figure 3. Chemical composition of CAC 35 clinker obtained using a Rigaku spectrometer

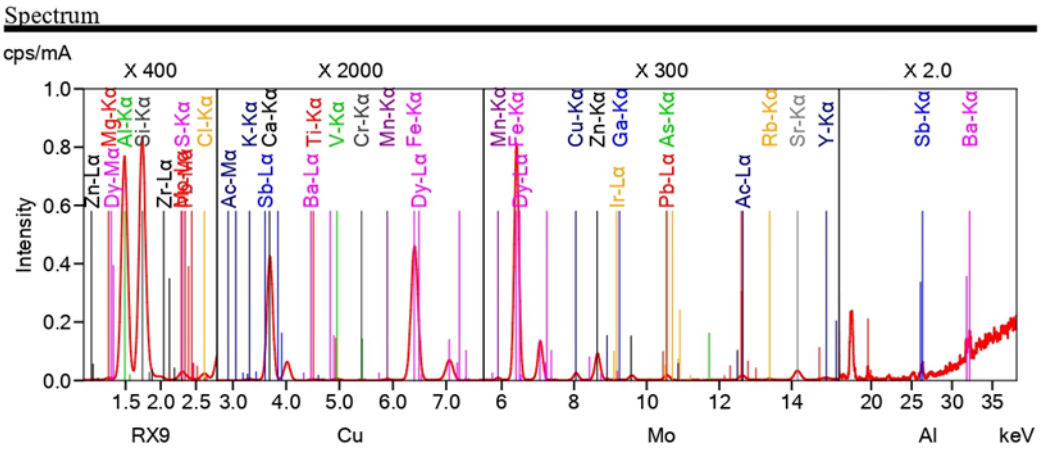


Figure 4. Chemical composition of CAC 35 clinker obtained using a Rigaku spectrometer

Clinker Formation Process. After being crushed and homogenized, the raw material mixture is sent to the firing process. Initially, moisture evaporation, decomposition of clay minerals, and decarbonization of limestone occur. At the subsequent stage, solid-state reactions between CaO and Al_2O_3 intensify.

Therefore, for CAC 35 clinker, it is advisable to determine the optimal firing regime by conducting experiments at several temperature points.

Clinker Quality Assessment. X-ray diffraction analysis is recommended for determining the mineralogical composition of the resulting clinker. This method makes it possible to identify the presence of CA, CA_2, $C_{12}A_7$, and other phases [1, 5].

X-ray fluorescence analysis or conventional chemical methods can be used to determine the chemical composition [9].

For the prepared cement samples, the following parameters should be determined: standard consistency; initial and final setting time; water demand; volume stability; compressive strength; early-age and later-age strength; resistance to thermal effects.

The rapid development of strength in calcium aluminate cements is reported as one of their important advantages [5, 6]. However, scientific studies have shown that phase transformations of hydrates and the “conversion” process may affect long-term strength [7.8].

In the development of CAC 35 alumina cement clinker, one of the main tasks is to maintain a high Al_2O_3 content in the raw material composition while ensuring an optimal amount of CaO.

A deficiency of CaO may limit the formation of CA and lead to an increase in the proportion of CA_2. An excessive amount of CaO, in turn, may increase the possibility of free CaO remaining in the clinker or the formation of other calcium-rich phases.

Conclusion

The development of CAC 35 alumina cement clinker based on local mineral raw materials is a technologically and economically promising direction.

In developing the clinker composition, Al_2O_3-rich raw materials and limestone should be selected as the main components, while the amounts of SiO_2 and Fe_2O_3 should be controlled to ensure the target mineralogical composition.

According to the research results, the main active phases of the clinker may consist of CA, CA_2, and $C_{12}A_7$. Their proportions depend on the raw material composition and firing regime [1, 5].

The use of local raw materials makes it possible to reduce the need for imported components, optimize transportation costs, and ensure the efficient use of regional mineral resources.

In further studies, it is recommended to determine the exact chemical composition of local bauxite, clay, and limestone, calculate several raw material formulations, produce clinker at different firing temperatures, and determine the optimal CAC 35 composition using XRD and physical-mechanical tests.

References

1. Hewlett P.C., Liska M. (eds.). Lea’s Chemistry of Cement and Concrete. 5th ed. Butterworth-Heinemann, Elsevier. – 2019. – 896 P. – DOI: 10.1016/C2013-0-19325-7.
2. Scrivener K.L., Capmas A. Calcium Aluminate Cements. P. 713–782. P. 713–782. – In: Hewlett P.C. (ed.), Lea’s Chemistry of Cement and Concrete. 4th ed. Butterworth-Heinemann, 2003.
3. Taylor H.F.W. Cement Chemistry. 2nd ed. Thomas Telford Publishing, London. – 1997. – 480 P.
4. Neville A. Properties of Concrete. 5th ed. Pearson Education Limited. – 2011. – 846 P.
5. Ideker J.H., Touzo B. et al. Calcium Aluminate Cements. Chapter 13 // Lea’s Chemistry of Cement and Concrete / ed. by P.C. Hewlett, M. Liska. 5th ed. Elsevier. – 2019. – P. 537–584.
6. Baloch W.L., Siad H., Lachemi M., Sahmaran M. An overview of practical challenges and current advances related to the use of calcium aluminate cement in various concrete applications // Journal of Building Engineering. – 2025. – Vol. 102. – Art. 112015. – DOI: 10.1016/j.jobe.2025.112015.
7. Xia Z., Wang Z., Liu H. et al. Research Progress on Conversion Process and Regulation of Hydrates of Calcium Aluminate Cement // Journal of the Chinese Ceramic Society. – 2022. – Vol. 50, No. 12. – P. 3323–3336. – DOI: 10.14062/j.issn.0454–5648.20220267.

8. Scrivener K.L., Cabiron J.L., Letourneux R. High-performance concretes from calcium aluminate cements // Cement and Concrete Research. – 1999. – Vol. 29, No. 8. – P. 1215–1223. – DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00103-4.
9. Gosselin C., Scrivener K., Angst U., Marchand J. Evolution of the microstructure of calcium aluminate cement paste during hydration // Cement and Concrete Research. – 2010. – Vol. 40, No. 10. – P. 1438–1445. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.06.003.

Received: 21.10.2026
Accepted: 30.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 544.183:546.562:546.732:546.711

Quantum-chemical evaluation of stability and chemical reactivity descriptors of 3d-transition metal complexes based on quinazolin-4(3H)-one derivatives

Davlatboev Muzaffar
senior Lecturer, PhD
University of Business and Science
Uzbekistan, Namangan

Parpiyeva Rayhona
postgraduate Student
Namangan State University
Uzbekistan, Namangan

Abdullaev Komiljon
Chemistry Teacher
School No. 27
Uychi District
Uzbekistan, Namangan
E-mail: davlatboyev.muzaffar@mail.ru

Квантово-химическая оценка стабильности и дескрипторов химической реакционной способности комплексов 3d-переходных металлов на основе производных хиназолин-4(3H)-она

Давлатбоев Музаффар
ст. преп., PhD
University of Business and Science
Республика Узбекистан, г. Наманган

Парпиева Райхона
магистрант
Наманганский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Наманган

Абдуллаев Комилжон
учитель химии, Общеобразовательная школа № 27, Уйчинский район
Республика Узбекистан, г. Наманган

Библиографическое описание: Давлатбоев М., Парпиева Р., Абдуллаев К. Квантово-химическая оценка стабильности и дескрипторов химической реакционной способности комплексов 3d-переходных металлов на основе производных хиназолин-4(3H)-она // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23638

For citation: Davlatboev M., Parpiyeva R., Abdullaev K. Quantum-chemical evaluation of stability and chemical reactivity descriptors of 3d-transition metal complexes based on quinazolin-4(3H)-one derivatives // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23638

Abstract

This work presents a comparative quantum-chemical investigation of the electronic structure and chemical reactivity descriptors of the free heterocyclic carbonyl ligand X-4-one and its complexes with the transition-metal ions Cu(II), Co(II), and Mn(II). The systems considered are $[CuCl_4(X\text{-}4\text{-}one)_2]$, $[CoCl_4\cdot(2,3M\text{-}X\text{-}4\text{-}one)_2]$, and $[MnCl_4\cdot(2,3dM\text{-}X\text{-}4\text{-}one)_2]$. Density functional theory (DFT) calculations were used to examine the relationship between the identity of the central metal ion, electron-density distribution, frontier molecular-orbital energies, and the predicted reactivity of the compounds.

The comparison involved the HOMO and LUMO energies, the HOMO–LUMO energy gap (ΔE), ionization potential, electron affinity, electronegativity, chemical hardness and softness, chemical potential, and electrophilicity index. The calculated ΔE values are 1.39 eV for the Cu(II) complex, 3.05 eV for the Co(II) complex, 3.07 eV for the Mn(II) complex, and 4.38 eV for the free X-4-one ligand.

The copper complex has the smallest energy gap, suggesting, within the framework of the descriptors applied, a greater ease of electronic excitation and comparatively higher chemical reactivity. The cobalt and manganese complexes exhibit wider energy gaps and higher chemical-hardness values, consistent with comparatively lower electronic softness. Among the investigated complexes, the Cu(II) system also displays the highest electron affinity, softness, and electrophilicity index.

Overall, the results indicate that the identity of the central metal ion substantially affects the electronic properties of these complexes. The calculated descriptors provide a theoretical basis for further investigation and may help guide experimental assessment of their potential biological, antibacterial, and antiseptic properties. These biological effects are considered potential research directions and require independent experimental validation.

Аннотация

В работе проведено сравнительное квантово-химическое исследование электронной структуры и характеристик химической реакционной способности свободного гетероциклического карбонильного лиганда X-4-one и его комплексов с ионами переходных металлов Cu(II), Co(II) и Mn(II). В качестве исследуемых систем рассмотрены комплексы $[CuCl_4(X\text{-}4\text{-}one)_2]$, $[CoCl_4\cdot(2,3M\text{-}X\text{-}4\text{-}one)_2]$ и $[MnCl_4\cdot(2,3dM\text{-}X\text{-}4\text{-}one)_2]$. Расчётный анализ выполнен в рамках теории функционала плотности (DFT) и направлен на выявление взаимосвязи между природой центрального иона, распределением электронной плотности, энергетическими характеристиками граничных молекулярных орбиталей и предполагаемой реакционной способностью соединений.

Для сопоставления систем использованы энергии HOMO и LUMO, энергетический зазор HOMO–LUMO (ΔE), потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, химическая жёсткость и мягкость, химический потенциал и индекс электрофильности. Согласно полученным данным, величина ΔE составляет 1,39 эВ для комплекса Cu(II), 3,05 эВ для комплекса Co(II), 3,07 эВ для комплекса Mn(II) и 4,38 эВ для свободного лиганда X-4-one.

Наименьший энергетический зазор обнаружен у комплекса меди, что в рамках используемых дескрипторов указывает на более лёгкое электронное возбуждение и сравнительно высокую химическую реакционную способность. Комплексы кобальта и марганца характеризуются более широкими энергетическими зазорами и более высокими значениями химической жёсткости, что согласуется с их сравнительно меньшей электронной податливостью. Наибольшие значения сродства к электрону, мягкости и индекса электрофильности среди рассмотренных комплексов получены для системы Cu(II).

В целом результаты показывают, что замена центрального металлического иона заметно изменяет электронные характеристики комплексов. Эти расчётные данные могут служить теоретической основой для дальнейшего изучения соединений, в том числе для планирования экспериментальной оценки их биологической, антибактериальной и антисептической активности. При этом биологические эффекты в настоящей работе рассматриваются как потенциальное направление дальнейших исследований и требуют отдельного экспериментального подтверждения.

Keywords: Density functional theory (DFT), HOMO–LUMO energy gap, heterocyclic carbonyl ligands, global chemical reactivity descriptors, electronic stability, antibacterial activity, antiseptic activity.

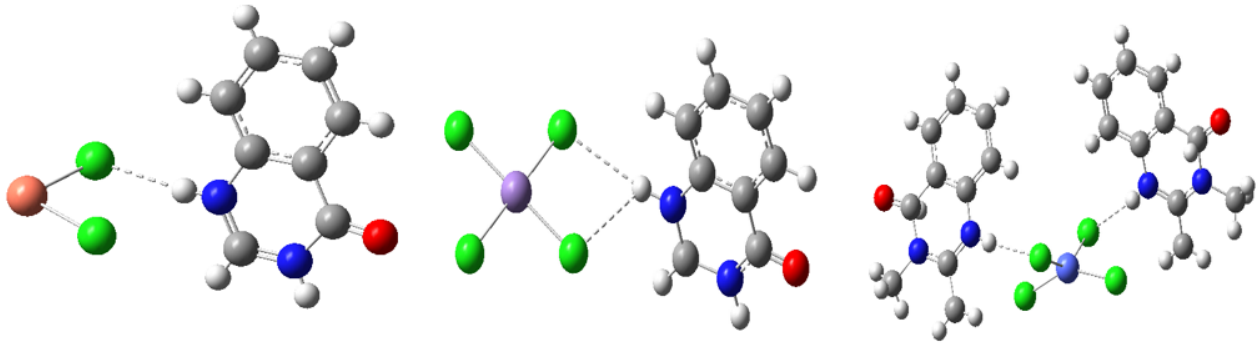
Ключевые слова: теория функционала плотности (DFT), энергетический зазор HOMO–LUMO, гетероциклические карбонильные лиганды, глобальные дескрипторы химической реакционной способности, электронная устойчивость, антибактериальная активность, антисептическая активность.

Introduction

In modern chemistry and pharmaceutical science, quantum chemical calculations, especially density functional theory (DFT), are widely used worldwide as an important tool that allows the electronic structure, stability, and reactivity of molecules to be predicted with high accuracy before synthesis. When HOMO–LUMO frontier orbitals and global reactivity descriptors are used together with molecular docking and in silico ADME screening, they significantly save time and resources in selecting candidate compounds and evaluating their biological activity. For this reason, complexes of biogenic 3d metals – copper(II), cobalt(II), and manganese(II) – with heterocyclic carbonyl (-4-one) ligands are of great interest, since chelation alters lipophilicity and charge distribution and enhances the antibacterial, antifungal, antioxidant, and antiseptic activity of the free ligand. This is usually explained by Tweedy's chelation theory, the binding of the metal center to enzymes and nucleic acids, and the generation of reactive oxygen species. Under conditions of increasing pathogen resistance to traditional antiseptics, such metal-based agents are considered a promising alternative. This work presents a DFT study of the complexes $[CuCl_4(X\text{-}4\text{-}on)_2]$, $[CoCl_4\cdot(2,3M\text{-}X\text{-}4\text{-}on)_2]$, and $[MnCl_4\cdot(2,3dM\text{-}X\text{-}4\text{-}on)_2]$, with the aim of comparing their stability and chemical activity with the free ligand and evaluating their potential biological and antiseptic activity.

Materials and Methods

The HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), determined by DFT calculation methods, provide important information about the electronic structure and chemical properties of a molecule. The HOMO is the highest-energy orbital in the molecule that is filled with electrons; it indicates the molecule's ability to donate electrons, i.e., its tendency toward oxidation. The higher the HOMO energy, the more easily the molecule donates an electron and the higher its reactivity. The LUMO is the lowest-energy empty orbital and expresses the molecule's ability to accept electrons, i.e., its reduction property; likewise, the lower the LUMO energy, the more easily the molecule accepts an electron (Fig. 2).



[$CuCl_4$ (X-4-on) $_2$], **[$MnCl_4$·(2,3dM-X-4on)$_2$]** **[$CoCl_4$·(2,3M-X-4on) $_2$]**

Figure 1. Optimized molecular structure of the complex (DFT result)

Results and Discussion

The calculated molecular orbital (HOMO–LUMO) energies of the three complexes – [$CuCl_4$(X-4-on)$_2$], [$CoCl_4$·(2,3M-X-4-on)$_2$] and [$MnCl_4$·(2,3dM-X-4-on)$_2$] – and the key reactivity parameters derived from them provided important information about the electronic structure and chemical properties of the molecules (Fig. 1).

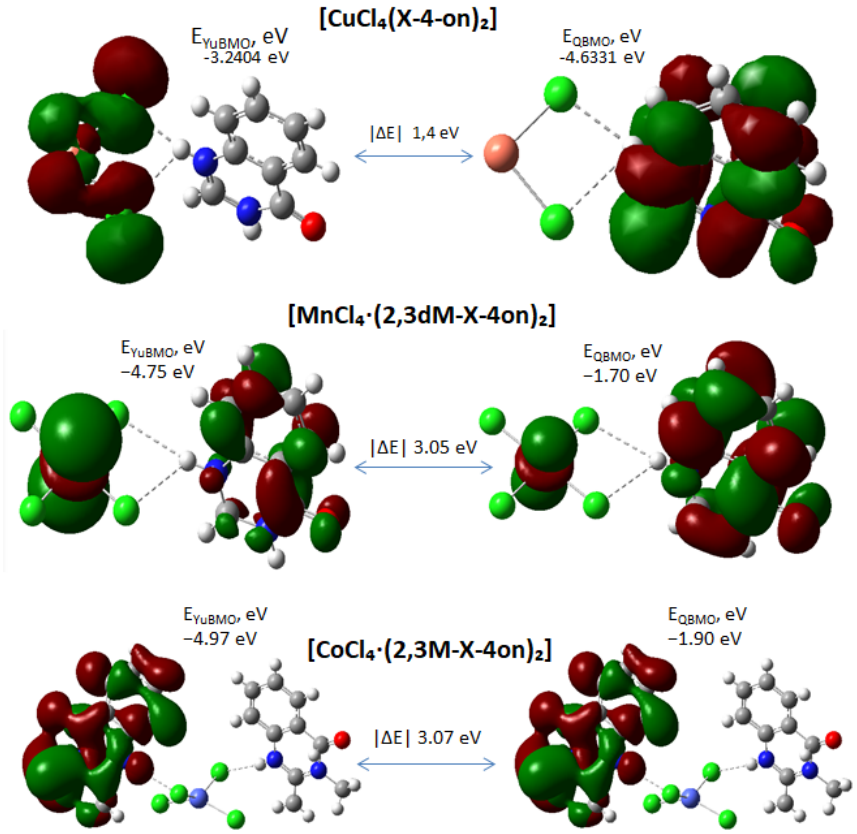


Figure 2. HOMO and LUMO energy values of the complex compounds

First of all, the HOMO–LUMO energy gap (ΔE) is the main indicator for assessing the kinetic stability and chemical activity of the complexes. According to the calculation results, the ΔE value is 1.4 eV for the Cu complex, 3.05 eV for the Co complex, and 3.07 eV for the Mn complex. A small ΔE indicates a high probability of electron excitation and that the substance is chemically more active.

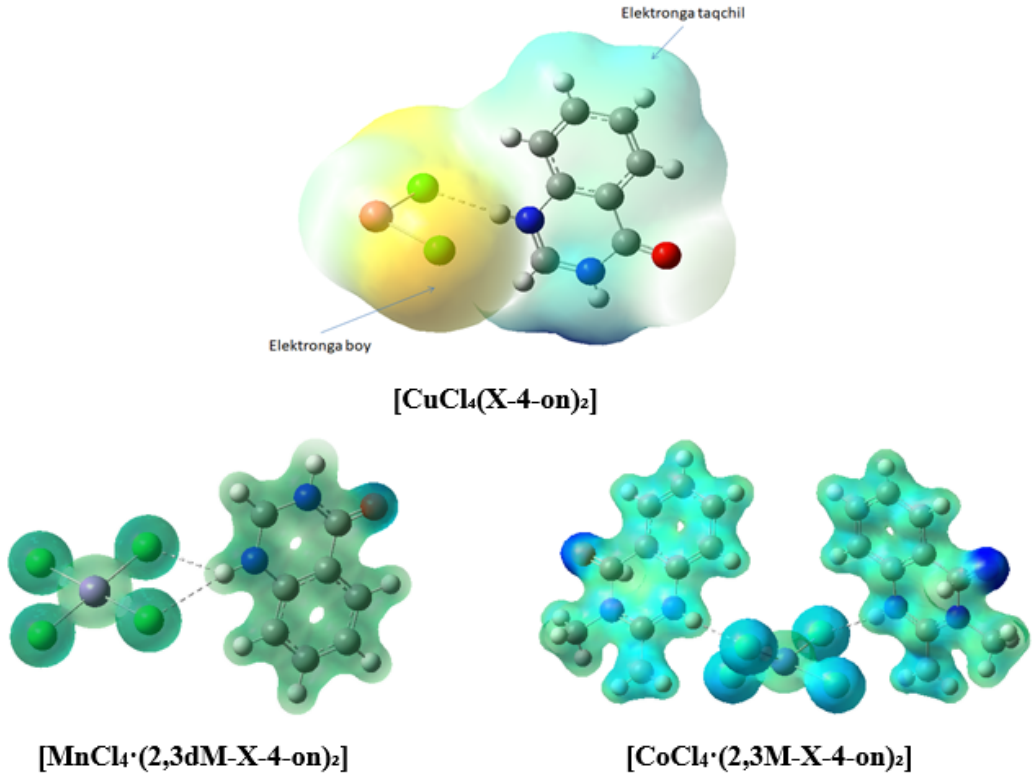


Figure 3. Frontier electron densities of the complex compounds

Accordingly, the [$CuCl_4$ (X-4-on)$_2$] complex has the smallest energy gap and exhibits relatively high activity and lower kinetic stability. In contrast, in the Co and Mn complexes the energy gap is almost twice as large, which indicated the stability of their electronic structure. The ionization potential values are 4.63, 4.75 and 4.97 eV for the Cu, Co and Mn complexes, respectively.

An increase in the ionization potential means that it becomes more difficult to remove an electron from the molecule. Thus, the Mn complex loses an electron with the greatest difficulty and, in this respect, has a relatively stable electronic configuration. The electron affinity of the Cu complex is 3.24 eV, which is significantly higher than those of the Co (1.70 eV) and Mn (1.90 eV) complexes. This shows that the Cu complex has a high tendency to accept an additional electron (Fig. 3).

The electronegativity value is also the largest for the Cu complex (3.94 eV), which reflects its stronger ability to attract electron density. The chemical hardness of the Cu complex is 0.70 eV, whereas it is considerably higher in the Co and Mn complexes (1.53–1.54 eV). A small hardness value means that the system is highly sensitive to external influences and that its electron cloud is highly deformable. For this reason, the Cu complex is characterized as a chemically “unstable” system. For the Cu complex, $\sigma = 0.718\ eV^{-1}$, which is almost twice as large as for the Co and Mn complexes.

Table 1. Quantum-chemical parameters of the complex compounds [CuCl4(X-4-on)2], [CoCl4·(2,3M-X-4-on)2] and [MnCl4·(2,3dM-X-4-on)2]

Quantum-chemical parameters	**[$CuCl_4$ (X-4-on)$_2$]**	**[$CoCl_4$· (2,3M-X-4on)$_2$]**	**[$MnCl_4$· (2,3dM-X-4on)$_2$]**	**X-4on**
E_{HOMO}, eV	-3.2404 eV	−4.75 eV	−4.97 eV	–6.8489 eV
E_{LUMO}, eV	-4.6331 eV	−1.70 eV	−1.90 eV	–2.4657 eV
$\|\Delta E\| = E_{HOMO} - E_{LUMO}$, (eV)	1,3927 eV	3.05 eV	3.07 eV	4.3832 eV
Ionization potential, $I = -E_{HOMO}$, eV I=-EYuBMO, eV	I=4.6331 eV	4.75 eV	4.97 eV	6.8489 eV
Electron affinity, $A = -E_{LUMO}$, eV A=-EQBMO, eV	A=3.2404 eV	1.70 eV	1.90 eV	2.4657 eV
Electronegativity, $\chi = (I + A)/2$ (eV) (I + A)/2 (eV)	χ=3.9368 eV	3.23 eV	3.44 eV	4.6573 eV
Chemical hardness, $\eta = (I - A)/2$ (eV) η = (I - A)/2 (eV)	η=0.6963 eV	1.53 eV	1.54 eV	2.1916 eV
Chemical potential, $\mu_p = -(I + A)/2$ (eV) μp=-(I + A)/2 (eV)	μ=−3.9368 eV	−3.23 eV	−3.44 eV	–4.6573 eV
Chemical softness, $\sigma = 1/(2\eta)$ $(eV)_{-1}$	σ=0.718 eV−1	0.33 eV−1	0.325 eV−1	0.2281 $(eV)^{-1}$
Electrophilicity index, $\omega = \mu_p^2/2\eta$ (eV)	ω=11.14 eV	3.42 eV	3.84 eV	4.95 eV

The electrophilicity index (ω) of the Cu complex is 11.14 eV, which is considerably higher than those of the Co (3.42 eV) and Mn (3.84 eV) complexes. This shows that the Cu complex has strong electrophilic properties, i.e., a high probability of interacting with nucleophilic reagents. The Co and Mn complexes, in turn, show moderate values of the electrophilicity index (Table 1).

As a result of the quantum-chemical analysis, the nature of the metal center has a significant effect on the outer orbital energies and on the indicators of high activity. The Cu(II)-based complex has the smallest HOMO–LUMO gap and the highest softness and electrophilicity index, and is characterized as the chemically most active system. The Co(II) and Mn(II) complexes, on the other hand, are distinguished by a large energy gap and high hardness values, which indicates that they are relatively stable and less active.

Conclusion

[$MnCl_4$·(2,3dM-X-4-on)$_2$] (3.05 eV) ≈ [$MnCl_2$These results were explained by the electronic structure of the complexes, the influence of the ligand field, and the d-orbital configuration of the metal center, and are important for predicting their potential chemical and biological activity in advance. According to the obtained quantum-chemical analysis results, the values of the HOMO–LUMO energy gap (ΔE) increase in the following order: [$CuCl_4$(X-4-on)$_2$] (1.39 eV) < [$CoCl_4$·(2,3M-X-4-on)$_2$] / [$MnCl_4$·(2,3dM-X-4-on)$_2$] (3.07 eV) < ligand X-4-on (4.38 eV).

References

1. Al-Suwaidan, I.A. Crystal structure of 2-(4-chlorophenyl)-1-(4-fluorophenyl)ethanone / I.A. Al-Suwaidan, A.A.-M. Abdel-Aziz, A.S. El-Azab [et al.] // Acta Crystallographica Section E. – 2013. – Vol. 69, No. 7. – P. 1–2. – DOI: 10.1107/S1600536813016127.
2. Bourhis, L.J. The CRYSTALS decision software: automated structure validation routine choices / L.J. Bourhis, O.V. Dolomanov, R.J. Gildea [et al.] // Acta Crystallographica Section A. – 2015. – Vol. 71, No. 1. – P. 59–75. – DOI: 10.1107/S2053273314022207.
3. Cohen, M.H. FDA drug approval summary: Bortezomib for injection (Velcade) for the treatment of patients with relapsed multiple myeloma / M.H. Cohen, J.R. Johnson, Y.-F. Chen [et al.] // The Oncologist. – 2005. – Vol. 10, No. 7. – P. 461–466. – DOI: 10.1634/theoncologist.10-7-461.
4. Cohen, M.H. FDA drug approval summary: gefitinib (Iressa) for the treatment of patients with locally advanced or metastatic non-small cell lung cancer after failure of both platinum-based and docetaxel chemotherapy / M.H. Cohen, G.A. Williams, R. Sridhara [et al.] // Clinical Cancer Research. – 2004. – Vol. 10, No. 4. – P. 1212–1218. – DOI: 10.1158/1078–0432.CCR-03-0564.
5. Davlatboev, M. Crystal structure of (E)-2-(2-hydroxybenzylidene)hydrazine-1-carboxamide / M. Davlatboev, S. Allabergenova, F. Zulpanov [et al.] // Acta Crystallographica Section E. – 2025. – Vol. 81, No. 2. – P. 144–147. – DOI: 10.1107/S205698902500045X.
6. Davlatboyev, M. CSD Communication: CCDC 2391475 / M. Davlatboyev, T. Sattarov. – CCDC ID: 2391475. – 2025. – DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2l8jcs.
7. Davlatboyev, M. CSD Communication: CCDC 2349187 / M. Davlatboyev, T. Sattarov, U. Yakubov [et al.]. – CCDC ID: 2349187. – 2024. – DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2l8jcs.
8. Dolomanov, O.V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea [et al.] // Journal of Applied Crystallography. – 2009. – Vol. 42, No. 2. – P. 339–341. – DOI: 10.1107/S0021889808042726.
9. El-Azab, A.S. Synthesis, characterization, and antimicrobial evaluation of novel 1,3,4-thiadiazole derivatives / A.S. El-Azab, N.Y. Khalil, A.A.-M. Abdel-Aziz // Journal of Chemistry. – 2021. – Art. 6612177. – P. 1–14. – DOI: 10.1155/2021/6612177.
10. Elmuradov, B. Synthesis and antimicrobial activity of new 1,2,4-triazole derivatives / B. Elmuradov, K. Shakhidoyatov, G. Dräger, H. Butenschön // European Journal of Organic Chemistry. – 2016. – No. 3. – P. 483–492. – DOI: 10.1002/ejoc.201501307.
11. Gnanasekaran, K.K. Synthesis and evaluation of novel pyrazole-containing hybrids as potential anticancer agents / K.K. Gnanasekaran, N.P. Muddala, R.A. Bunce // Tetrahedron Letters. – 2015. – Vol. 56, No. 49. – P. 7180–7183. – DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.11.041.
12. Li, S. Design, synthesis, and biological evaluation of novel quinazoline derivatives as EGFR inhibitors / S. Li, C. Guo, X. Sun [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2012. – Vol. 49. – P. 271–278. – DOI: 10.1016/j.ejmech.2012.01.021.
13. Mikra, C. Synthesis and biological evaluation of new coumarin-based derivatives / C. Mikra, M. Bairaktari, M.-T. Petridi [et al.] // Molecules. – 2022. – Vol. 27, No. 2. – Art. 384. – P. 1–15. – DOI: 10.3390/molecules27020384.

14. Pawan, K. Current trends in cancer research and therapy / K. Pawan, D. Premnath, T. Muhammad [et al.] // Current Cancer Reports. – 2019. – Vol. 5, No. 1. – P. 105–106. – DOI: 10.25082/CR.2019.01.001.
15. Samarov, Z.U. CSD Communication: CCDC 685459 / Z.U. Samarov, Z.M. Khakimova, R. Okmanov [et al.]. – CCDC ID: 685459. – 2009. – DOI: 10.5517/CCR08LL.
16. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section A. – 2015. – Vol. 71, No. 1. – P. 3–8. – DOI: 10.1107/S2053273314026370.
17. Singh, K. Recent advances in the development of multitarget-directed ligands for Alzheimer's disease / K. Singh, P.P. Sharma, A. Kumar [et al.] // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. – 2013. – Vol. 13, No. 13. – P. 1777–1794. – DOI: 10.2174/1389557511313020002.
18. Sordella, R. Gefitinib-sensitizing EGFR mutations in lung cancer / R. Sordella, D.W. Bell, D.A. Haber, J. Settleman // Science. – 2004. – Vol. 305, No. 5687. – P. 1163–1167. – DOI: 10.1126/science.1101637.
19. Tojiboev, A.G. CSD Communication: CCDC 2074782 / A.G. Tojiboev, B.Z. Elmurodov, X. Muhib [et al.]. – CCDC ID: 2074782. – 2025.
20. Wang, S.-B. Synthesis and antitubercular activity of novel 2,3-disubstituted quinazolin-4(3H)-one derivatives / S.-B. Wang, X.-Q. Deng, Y. Zheng [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2012. – Vol. 56. – P. 139–144. – DOI: 10.1016/j.ejmech.2012.08.027.
21. Wu, Y. Crystal structure of ethyl 2-amino-4,6-dimethylbenzoate / Y. Wu, A. Ji, A. Zhang, Y. Shen // Acta Crystallographica Section E. – 2009. – Vol. 65, No. 12. – P. 1–2. – DOI: 10.1107/S1600536809046984.
22. Wu, X. Design and synthesis of novel indolyl-pyrimidine derivatives as potent CDK inhibitors / X. Wu, M. Li, Y. Qu [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2010. – Vol. 18, No. 11. – P. 3812–3822. – DOI: 10.1016/j.bmc.2010.04.046.
23. Wu, X. Synthesis and structure–activity relationship of novel 2-aminopyrimidine derivatives as c-Met kinase inhibitors / X. Wu, M. Li, W. Tang [et al.] // Chemical Biology & Drug Design. – 2011. – Vol. 78, No. 6. – P. 932–940. – DOI: 10.1111/j.1747–0285.2011.01230.x.
24. Yu, Y. Crystal structure of 4-bromo-2-methylphenol / Y. Yu // Acta Crystallographica Section E. – 2012. – Vol. 68, No. 1. – P. 1–2. – DOI: 10.1107/S1600536811055735.
25. Zhang, Y.-M. Discovery of novel inhibitors targeting the MDM2–p53 interaction / Y.-M. Zhang, M. Carter, G.S. Cockerill [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2006. – Vol. 16, No. 18. – P. 4686–4691. – DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.05.090.
26. Zhang, X. Controlled synthesis and crystal growth of coordination polymers / X. Zhang, C. Lei, J. Tang [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2024. – Vol. 24, No. 3. – P. 1350–1356. – DOI: 10.1021/acs.cgd.3c01314.

Received: 23.10.2026
Accepted: 30.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 547+546.56+615.015

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23632

Synthesis, in silico adme evaluation and preliminary copper(II) chelation of a tetradentate N,N′,O,O′-Schiff base derived from benzoylacetone and 1,3-diaminopropane

Muhiddinova Nigora
PhD student
Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara
E-mail: muxiddinovanigora0597@gmail.com

Avezov Kuvondik
PhD of Chemical Sciences associate professor Bukhara State University
Uzbekistan, Bukhara

Синтез, in silico adme исследование и предварительное хелатирование меди(II) тетрадентатным основанием Шиффа N,N′,O,O′-типа на основе бензоилацетона и 1,3-диаминопропана

Мухиддинова Нигора Мухиддиновна
базовый докторант
Бухарский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Бухара

Авезов Кувондик Гиесович
канд. хим. наук, доц.
Бухарский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Бухара

Abstract

A tetradentate N,N′,O,O′-donor Schiff base, *(3Z,3′Z)-3,3′-(propane-1,3-diyldiazanediyl)bis(1-phenylbut-2-en-1-one)* (H_2L), was obtained by the condensation of benzoylacetone with 1,3-diaminopropane in a 2:1 molar ratio, and its chelation with copper(II) was examined in a preliminary experiment: H_2L and copper(II) acetate dihydrate gave a dark green solid. The electronic absorption spectrum of this solid in ethanol is reported: it absorbs strongly throughout the

Библиографическое описание: Мухиддинова Н.М., Авезов К.Г. Синтез, in silico adme исследование и предварительное хелатирование меди(II) тетрадентатным основанием Шиффа N,N′,O,O′-типа на основе бензоилацетона и 1,3-диаминопропана // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23632

For citation: Muhiddinova N., Avezov K. Synthesis, in silico adme evaluation and preliminary copper(II) chelation of a tetradentate N,N′,O,O′-Schiff base derived from benzoylacetone and 1,3-diaminopropane // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23632

ultraviolet region, with a band at 334 nm and a minimum at 310 nm, the absorbance falling to the baseline beyond 450 nm. Because the reaction was carried out in the presence of aqueous ammonia, which is itself a potential N-donor towards copper(II), and because elemental, infrared and EPR data have not yet been obtained, the composition of the isolated solid is not assigned here. In the solid state and in solution the ligand exists predominantly as the keto-enamine tautomer stabilised by an intramolecular N–H···O hydrogen bond, and this form was used for the computational study. The pharmacokinetic behaviour and drug-likeness of the free ligand were evaluated *in silico* with the SwissADME server. H_2L complies with the Lipinski, Ghose, Veber and Egan rules without a single violation and departs from the Muegge criteria in one parameter only, the XLOGP3 lipophilicity; it is predicted to display high gastrointestinal absorption and blood–brain barrier permeation, not to be a P-glycoprotein substrate, and it receives a bioavailability score of 0.55. The predicted inhibition of four of the five cytochrome P450 isoforms examined and the low aqueous solubility are the principal limitations of the scaffold. The results identify this Schiff base as a synthetically accessible and pharmacokinetically favourable platform for the design of biologically active copper(II) coordination compounds.

Аннотация

Конденсацией бензоилацетона с 1,3-диаминопропаном в мольном соотношении 2:1 получено тетрадентатное основание Шиффа N,N′,O,O′-типа — *(3Z,3′Z)-3,3′-(пропан-1,3-диилдиазандиил)бис(1-фенилбут-2-ен-1-он)* (H_2L), а H_2L и дигидрат ацетата меди(II) в предварительном эксперименте дают тёмно-зелёный твёрдый продукт. Приведён электронный спектр поглощения этого продукта в этаноле: он интенсивно поглощает в ультрафиолетовой области, с полосой при 334 нм и минимумом при 310 нм, а за 450 нм поглощение выходит на базовую линию. Поскольку реакция проводилась в присутствии водного аммиака, который сам является потенциальным N-донором для меди(II), и поскольку данные элементного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии пока не получены, состав выделенного продукта в настоящей работе не устанавливается. В твёрдом состоянии и в растворе лиганд существует преимущественно в кето-енаминной таутомерной форме, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью N–H···O; именно эта форма использована в расчётах. Фармакокинетические характеристики и лекарствоподобность свободного лиганда оценены *in silico* с помощью сервера SwissADME. H_2L удовлетворяет правилам Липински, Гоша, Вебера и Игана без единого нарушения и отклоняется от критериев Мюгге лишь по одному параметру — липофильности XLOGP3; прогнозируются высокая желудочно-кишечная абсорбция и проницаемость гематоэнцефалического барьера, отсутствие субстратных свойств по отношению к Р-гликопротеину и показатель биодоступности 0,55. Основными ограничениями являются прогнозируемое ингибирование четырёх из пяти рассмотренных изоформ цитохрома Р450 и низкая растворимость в воде. Полученные результаты характеризуют данное основание Шиффа как синтетически доступную и фармакокинетически благоприятную платформу для создания биологически активных координационных соединений меди(II).

Keywords: Schiff base, benzoylacetone, 1, 3-diaminopropane, tetradentate N_2O_2 ligand, copper(II) complex, UV-Vis spectroscopy, keto–enamine tautomerism, SwissADME, drug-likeness, ADME prediction.

Ключевые слова: основание Шиффа, бензоилацетон, 1, 3-диаминопропан, тетрадентатный лиганд N_2O_2, комплекс меди(II), УФ-спектроскопия, кето-енаминная таутомерия, SwissADME, лекарствоподобность, прогноз ADME.

Introduction

Tetradentate Schiff bases of the salen and acacen type, obtained by the condensation of β-dicarbonyl compounds or salicylaldehyde with aliphatic diamines, occupy a central position in coordination chemistry: the preorganised N,N′,O,O′ donor set binds 3d metal ions firmly and in a well-defined geometry, and the resulting chelates are widely exploited in homogeneous catalysis, in materials chemistry and as models of metalloenzyme active sites [1]. Copper(II) is a particularly attractive partner for such ligands. Being a biogenic element with a d^9 configuration, it takes part in a broad range of enzymatic redox processes, and its coordination compounds frequently display antimicrobial, antioxidant and antitumour activity. The nature of the coordinated ligand governs the redox potential, the lipophilicity and hence the biological profile of the metal centre, so that deliberate design of the organic framework is the principal tool for tuning the properties of the resulting complex.

Benzoylacetone (1-phenylbutane-1,3-dione) is a convenient building block for this purpose. Its two carbonyl groups differ markedly in reactivity, so that selective condensation at the acetyl carbonyl with a primary amine affords a β-enaminone that retains an intact benzoyl group as an additional oxygen donor. When 1,3-diaminopropane is used as the amine component, two such fragments are joined by a flexible trimethylene bridge and a tetradentate dibasic ligand is formed, capable of enclosing a metal ion in two fused six-membered chelate rings. Earlier work of our group on copper(II) chelates of β-diketone-derived aroylhydrazones and related N,O-donor systems has shown that comparatively small changes in the organic framework translate into substantial changes in the coordination geometry and in the spectral behaviour of the metal centre [2, 3, 16].

At the same time, the practical value of a prospective biologically active coordination compound is determined not only by its structure but also by its pharmacokinetic behaviour. Early *in silico* assessment of absorption, distribution, metabolism and excretion (ADME) has therefore become a routine filter in the design of new compounds, since it allows unpromising scaffolds to be discarded before synthetic effort is invested. The SwissADME server [4] provides, from the molecular structure alone, a set of physicochemical descriptors, several independent lipophilicity and solubility estimates, predictions of gastrointestinal absorption and blood–brain barrier permeation based on the BOILED-Egg model [5], and verdicts on compliance with the principal drug-likeness rules [6–10]. Because metal centres are not parameterised in these models, such an analysis is meaningful for the free organic ligand, which is also the fragment liberated and transported in a prodrug-type formulation.

In the present work the Schiff base H_2L was synthesised from benzoylacetone and 1,3-diaminopropane and its chelation with copper(II) acetate was examined in a preliminary experiment, whose electronic absorption spectrum is reported; the keto–enamine tautomerism of the ligand was considered, and the drug-likeness and predicted pharmacokinetic parameters of H_2L were evaluated *in silico*.

Experimental part

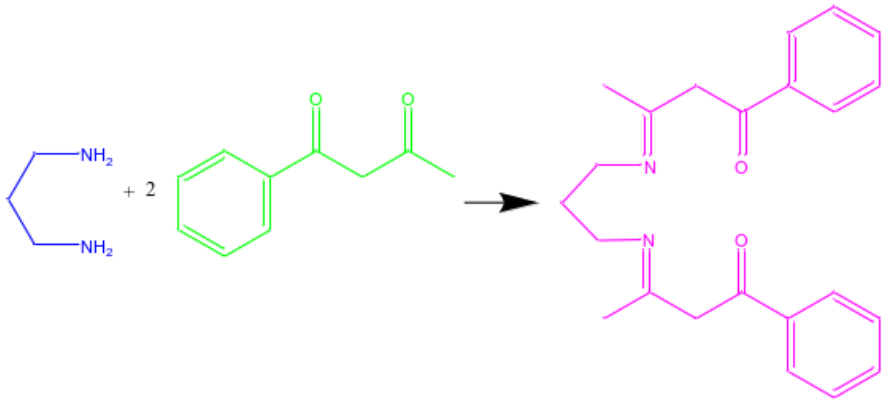
Materials and methods

Benzoylacetone (1-phenylbutane-1,3-dione, $C_{10}H_{10}O_2$), 1,3-diaminopropane ($C_3H_{10}N_2$) and copper(II) acetate dihydrate, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, were of analytical grade and were used without further purification. Absolute ethanol served as the medium for the synthesis of the ligand; the chelation experiment was carried out in a mixture of ethanol and aqueous ammonia, as described below. Electronic absorption spectra were recorded on a UV-1900i spectrophotometer in ethanol in the 190–600 nm range using 1 cm quartz cells.

Synthesis of the ligand H_2L

Benzoylacetone (3.2438 g, 20 mmol) and 1,3-diaminopropane (0.83 ml, 0.7413 g, 10 mmol) were dissolved separately in ethanol (20 ml each). The solution of the diamine was then added dropwise, with constant stirring, to the solution of benzoylacetone, the molar ratio of the reagents being 2:1. The mixture was stirred at 60 °C for 2 h and left to crystallise at room temperature. The pale yellow crystalline product was filtered off, washed with cold ethanol and dried in air. Yield 3.125 g (86.2 %); theoretical yield 3.6247 g.

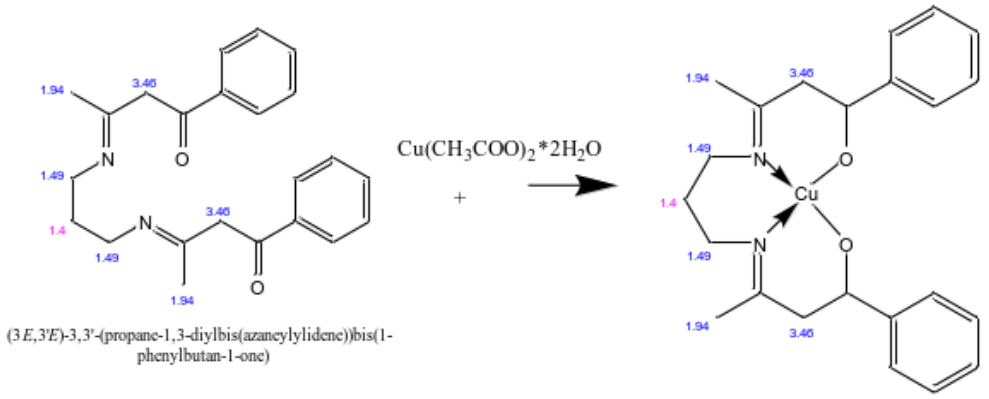
The condensation takes place selectively at the acetyl carbonyl group of each benzoylacetone molecule, the benzoyl carbonyl remaining intact (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of the Schiff base H_2L. For clarity the product is drawn as the keto-imine tautomer; the keto-enamine form, which is reported to predominate for this class of compounds [17] and which was used in the calculations, is discussed under "Synthesis and tautomerism of the ligand"

Synthesis of the complex [CuL]

The ligand H_2L (0.03625 g, 0.1 mmol) was dissolved in ethanol (20 ml) at 60–70 °C. Copper(II) acetate dihydrate (0.0218 g, 0.1 mmol) was dissolved in aqueous ammonia (20 ml), and the resulting solution was added dropwise to the hot solution of the ligand with continuous stirring, the metal-to-ligand molar ratio being 1:1. The colour of the mixture changed to dark green. Stirring was continued for 2 h at the same temperature; the precipitate was filtered off, washed with ethanol and dried in air, giving 0.0385 g of a dark green solid. The procedure follows that reported for related benzoylacetone-derived Schiff base complexes [17]. The product was not recrystallised and its yield is deliberately not expressed as a percentage, because its composition has not been established; for a 1:1 chelate of composition [CuL] 0.1 mmol would correspond to 0.0424 g.



Scheme 2. Chelation of the Schiff base with copper(II) acetate dihydrate. The product is drawn as the assumed 1:1 chelate [CuL]; its composition remains to be established.

Computational details

The ligand was submitted to the calculations as the SMILES string *C/C(=C/C(=O)c1ccccc1)NCCCN/C(C)=C\C(=O)c1ccccc1*, which encodes the keto-enamine tautomer. Physicochemical descriptors, four independent octanol/water partition coefficients, three water-solubility estimates, pharmacokinetic predictions and drug-likeness verdicts were obtained with the SwissADME web tool [4]; gastrointestinal absorption and blood–brain barrier permeation were assessed within the BOILED-Egg model [5]. Aqueous solubility is reported according to the ESOL [11], Ali and SILICOS-IT models, the partition coefficients according to the iLOGP, XLOGP3, WLOGP [12] and MLOGP schemes, and the synthetic accessibility score according to Ertl and Schuffenhauer [13]. Structural alerts were screened against the PAINS [9] and Brenk [10] substructure filters. Since the models underlying these predictions are parameterised for organic molecules and do not treat metal–ligand bonding, the analysis was restricted to the free ligand and was not applied to the copper(II) chelate.

Results and Discussion

Synthesis and tautomerism of the ligand

The reaction of benzoylacetone with 1,3-diaminopropane in a 2:1 molar ratio gives the tetradentate Schiff base H2L, in which two β-enaminone fragments are linked by a trimethylene bridge. The two nitrogen atoms and the two benzoyl oxygen atoms form a preorganised N,N′,O,O′ donor set; on deprotonation of the two acidic N–H positions the ligand acts as a dibasic tetradentate chelator and encloses the metal ion in two fused six-membered rings, which accounts for the high stability expected of the resulting chelate. Chelation was carried out in the presence of aqueous ammonia, which was intended to act as a base and to remove the two N–H protons of the ligand. It must be stressed, however, that ammonia is itself a good N-donor towards copper(II) and readily forms ammine complexes, so that on the present evidence the isolated dark green solid cannot be assumed to be the simple chelate. Establishing its composition requires elemental analysis together with infrared and EPR spectroscopy, which are planned as the next step.

β-Enaminones of this type are subject to keto–enamine tautomerism. The proton may reside on the nitrogen atom, giving the keto-enamine form stabilised by a six-membered intramolecular N–H···O hydrogen bond, or formally on carbon, giving the keto-imine with a localised C=N bond. The latter form, (3E,3′E)-3,3′-(propane-1,3-diylbis(azanylylidene))bis(1-phenylbutan-1-one), is the one drawn in Scheme 1 for clarity of presentation; the former, (3Z,3′Z)-3,3′-(propane-1,3-diyldiazanediyl)bis(1-phenylbut-2-en-1-one), is the form named in the title and employed in the calculations. For benzoylacetone-derived ligands of this family the keto-enamine form is reported to predominate [17], and it was therefore adopted for the calculations; for the present compound the tautomeric form has not been established experimentally. The two tautomers are identical in composition ($C_{23}H_{26}N_2O_2$, M = 362.46 g/mol) and in molecular size, but they differ in the number of hydrogen-bond donors and in the fraction of sp^3-hybridised carbon, so that the predicted parameters refer specifically to the keto-enamine form.

UV-Vis spectroscopic study

The electronic absorption spectrum of the isolated dark green solid, recorded in ethanol, is shown in Figure 1. The compound absorbs strongly throughout the ultraviolet region: a broad, structured absorption envelope extends from the short-wavelength edge to about 290 nm with apparent maxima near 258 and 281 nm, passes through a pronounced minimum at 310 nm and rises again to a well-defined band at 334 nm. Beyond this band the absorbance falls steeply, crossing A = 2 at 367 nm and reaching the baseline ($A \approx 0.04$) from about 450 nm onwards. These bands are assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the benzoyl chromophore and of the conjugated enaminone fragment, with a contribution from $n \rightarrow \pi^*$ transitions of the carbonyl and azomethine groups. Since the spectrum of the free ligand was not recorded under identical conditions, no ligand-to-complex comparison can be drawn, and the spectrum is reported here solely as a preliminary characterisation of the isolated solid.

It must be emphasised that at the concentration employed the absorbance exceeds A = 2 over 41 % of the recorded range, reaching 3.9–4.0 between 200 and 290 nm, which corresponds to a transmittance of the order of 0.01 %. In this region the response of the instrument is no longer linear in concentration, so the band positions quoted above are apparent values given for qualitative comparison only, and no molar absorption coefficients are reported; the corresponding part of the spectrum is shaded in Figure 1. Furthermore, no d–d transition was detected. For square-planar copper(II) chromophores with an N,N′,O,O′ donor set such a band is expected at 540–650 nm, that is, within the recorded range; its molar absorptivity, however, is two to three orders of magnitude smaller than that of the ligand-centred bands, so that at the dilution used it lies below the detection limit, and in the 450–600 nm interval the absorbance is at the baseline. Quantitative measurements on more dilute solutions over an extended spectral range, which would yield λ_{max}, ε and the position of the d–d band, form part of the continuing work.

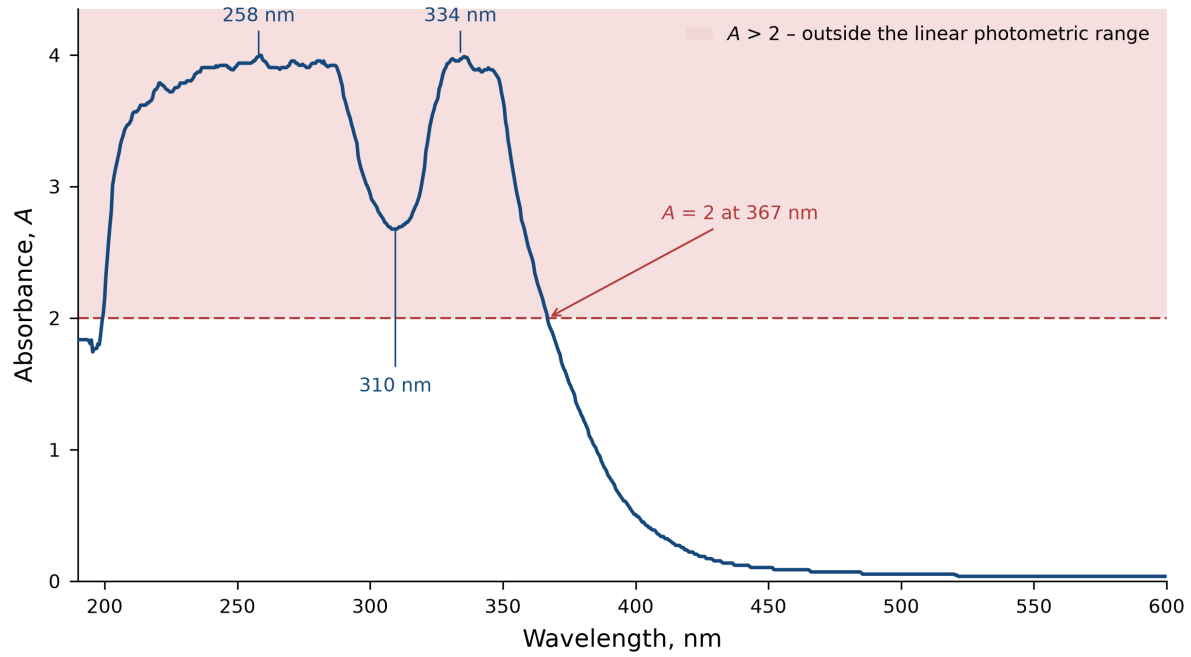


Figure 1. UV-Vis absorption spectrum, in ethanol, of the dark green solid isolated from the chelation experiment. The shaded area marks the region in which the absorbance exceeds A = 2 and the photometric response of the instrument is no longer linear, so that the band positions indicated there are apparent values quoted for qualitative comparison only

In silico ADME and drug-likeness evaluation

The parameters calculated for the free ligand with the SwissADME server are collected in Table 1.

Table 1. Physicochemical, pharmacokinetic and drug-likeness parameters of the ligand H_2L calculated with SwissADME (keto-enamine tautomer)

Parameter	Value
Physicochemical properties	
Formula	$C_{23}H_{26}N_2O_2$
Molecular weight, g/mol	362.46
Num. heavy atoms	27
Num. aromatic heavy atoms	12
Fraction Csp^3	0.22
Num. rotatable bonds	10
Num. H-bond acceptors	2
Num. H-bond donors	2
Molar refractivity	109.46
TPSA, $Å^2$	58.20
Lipophilicity	
Log $P_{o/w}$ (iLOGP v1.5)	3.85
Log $P_{o/w}$ (XLOGP3)	5.64
Log $P_{o/w}$ (WLOGP)	4.13
Log $P_{o/w}$ (MLOGP)	2.48
Log $P_{o/w}$ (SILICOS-IT)	4.58

Parameter	Value
Consensus Log $P_{o/w}$	4.13
Water solubility	
Log *S* (ESOL); solubility; class	–5.31; 1.78·10–3 mg/ml; moderately soluble
Log *S* (Ali); solubility; class	–6.63; 8.58·10–5 mg/ml; poorly soluble
Log *S* (SILICOS-IT); solubility; class	–7.04; 3.34·10–5 mg/ml; poorly soluble
Pharmacokinetics	
GI absorption	High
BBB permeant	Yes
P-gp substrate	No
CYP1A2 inhibitor	Yes
CYP2C19 inhibitor	Yes
CYP2C9 inhibitor	Yes
CYP2D6 inhibitor	No
CYP3A4 inhibitor	Yes
Log K_p (skin permeation), cm/s	–4.51
Drug-likeness	
Lipinski	Yes; 0 violations
Ghose	Yes
Veber	Yes
Egan	Yes
Muegge	No; 1 violation: XLOGP3 > 5
Bioavailability score	0.55
Medicinal chemistry	
PAINS alerts	0 alerts
Brenk alerts	1 alert: michael_acceptor_1
Leadlikeness	No; 3 violations: MW > 350, Rotors > 7, XLOGP3 > 3.5
Synthetic accessibility	3.28

The molecular mass of the ligand (362.46 g/mol) lies well below the 500 g/mol threshold, the numbers of hydrogen-bond acceptors and donors (two each) are far from the permitted limits, and the topological polar surface area of 58.20 Å^2 falls inside the interval associated with efficient passive membrane transport. Accordingly, H_2L satisfies the rules of Lipinski [6], Ghose [7], Veber [8] and Egan [14] without a single violation, and the bioavailability score of 0.55 corresponds to the class of compounds for which oral bioavailability in the rat exceeding 10 % is expected [18]. Within the BOILED-Egg model the combination of a moderate polar surface area with a pronounced lipophilicity places the molecule in the region of high gastrointestinal absorption and, moreover, inside the “yolk” corresponding to predicted blood–brain barrier permeation (Figure 2). The ligand is not predicted to be a substrate of P-glycoprotein, so that active efflux from the cell is not expected to limit its accumulation.

The single deviation from the drug-likeness filters concerns the Muegge criteria [15], which are violated in one parameter only, XLOGP3 > 5. It is instructive that this verdict is not contradicted by the other filters: each of them relies on a different lipophilicity model, and the five coefficients

calculated for H_2L span a wide interval — MLOGP 2.48, iLOGP 3.85, WLOGP 4.13, SILICOS-IT 4.58 and XLOGP3 5.64, with a consensus value of 4.13. The Lipinski rule uses MLOGP, for which the threshold of 4.15 is not reached, while Ghose and Egan operate with WLOGP, which also lies within the permitted range; only the Muegge filter, which relies on XLOGP3, registers excessive lipophilicity. The compound is thus a borderline case with respect to lipophilicity rather than an unambiguous violator, which is entirely characteristic of a fully elaborated chelating ligand bearing two phenyl substituents.

The three solubility models likewise place the ligand near the boundary between the "moderately soluble" and "poorly soluble" classes: Log *S* = –5.31 (ESOL), –6.63 (Ali) and –7.04 (SILICOS-IT), corresponding to $1.78\cdot10^{-3}$–$3.34\cdot10^{-5}$ mg/ml. This agrees with the behaviour reported for closely related benzoylacetone-derived Schiff bases, which are insoluble in water but dissolve in common organic solvents [17], and it indicates that biological testing will require either an organic co-solvent or a suitable formulation. A further limitation revealed by the calculation is the predicted inhibition of four of the five cytochrome P450 isoforms examined (CYP1A2, CYP2C19, CYP2C9 and CYP3A4; CYP2D6 is not affected), which points to a risk of metabolic drug–drug interactions and should be taken into account when planning *in vivo* experiments. The predicted skin permeability coefficient, Log K_p = –4.51 cm/s, is typical of lipophilic organic molecules of comparable size.

The medicinal-chemistry filters confirm the acceptability of the scaffold. No PAINS substructures were detected, so the ligand is not expected to give false-positive responses in biochemical screening assays. A single Brenk alert was returned, for the α,β-unsaturated carbonyl fragment acting as a Michael acceptor; in the chelate this very fragment is incorporated into the delocalised six-membered ring bound to the metal ion, so that the electrophilicity underlying the alert is substantially attenuated on complexation. Three deviations from the leadlikeness criteria were registered (molecular mass above 350 g/mol, more than seven rotatable bonds and XLOGP3 above 3.5), which is to be expected for a fully elaborated tetradentate chelator rather than for a starting fragment intended for further optimisation. Finally, the synthetic accessibility score of 3.28 on a scale from 1 to 10 confirms that the compound is readily available, in agreement with the one-step preparative procedure described above.

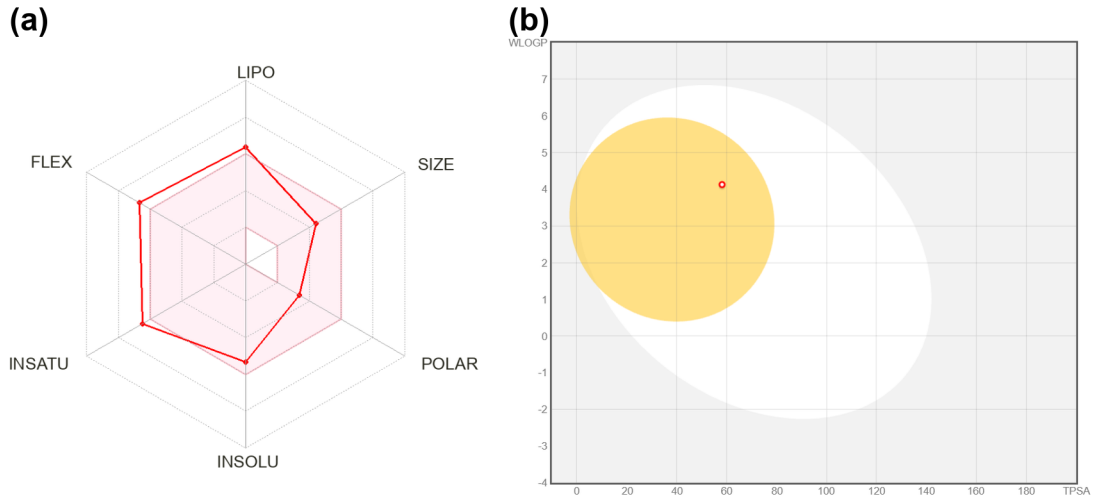


Figure 2. (a) Bioavailability radar and (b) BOILED-Egg diagram of the ligand H_2L (SwissADME). In the radar the coloured hexagon marks the window of optimal oral bioavailability (LIPO – lipophilicity; SIZE – molecular weight; POLAR – topological polar surface area; INSOLU – aqueous solubility; INSATU – fraction of sp^3-hybridised carbon; FLEX – number of rotatable bonds). In the BOILED-Egg plot the white region corresponds to predicted gastrointestinal absorption and the yolk to predicted blood–brain barrier permeation

Conclusion

A tetradentate N,N′,O,O′-donor Schiff base was prepared in 86.2 % yield by the condensation of benzoylacetone with 1,3-diaminopropane in a 2:1 molar ratio. Its chelation with copper(II) acetate dihydrate was examined in a preliminary experiment that afforded a dark green solid, whose electronic absorption spectrum in ethanol shows intense ligand-centred absorption with a band at 334 nm and a minimum at 310 nm. Because the reaction medium contained aqueous ammonia, a potential N-donor towards copper(II), and because no elemental, infrared or EPR data are as yet available, the composition of this solid is left open in the present work. The keto–enamine tautomerism inherent in the β-enaminone fragment was taken into account, and the keto-enamine form was used in the calculations.

The *in silico* assessment showed that the free ligand complies with the Lipinski, Ghose, Veber and Egan rules without a single violation and departs from the Muegge criteria in the XLOGP3 lipophilicity alone, is predicted to be highly absorbed from the gastrointestinal tract and able to cross the blood–brain barrier, and is not a P-glycoprotein substrate. Its limitations are the low aqueous solubility and the predicted inhibition of four cytochrome P450 isoforms. Taken together, these data identify the compound as a promising platform for the design of biologically active copper(II) coordination compounds. Elemental analysis together with infrared and EPR spectroscopy, which are required to establish the composition and the coordination geometry of the copper-containing product, quantitative electronic spectra on dilute solutions over an extended wavelength range, and studies of the antimicrobial and antioxidant activity, none of which has yet been carried out for this system, constitute the next stage of the investigation.

References

1. Cozzi P. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects // Chem. Soc. Rev. – 2004. – Vol. 33, No. 7. – P. 410–421. – DOI: 10.1039/b307853c.

2. Muhiddinova N., Avezov K., Ganiyev B. Spectroscopic investigation of the Cu(II) heteroligand complexes with 2,4-dihydroxybenzoic acid // Universum: химия и биология. – 2025. – No. 7 (133). – DOI: 10.32743/UniChem.2025.133.7.20402.
3. Avezov K., Umarov B., Tursunov M., Minin V., Parpiev N. Copper(II) complexes based on 2-thenoyltrifluoroacetone aroyl hydrazones: Synthesis, spectroscopy, and X-ray diffraction analysis // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2016. – Vol. 42, No. 7. – P. 470–475. – DOI: 10.1134/s1070328416070010.
4. Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – DOI: 10.1038/srep42717.
5. Daina A., Zoete V. A BOILED-Egg To Predict Gastrointestinal Absorption and Brain Penetration of Small Molecules // ChemMedChem. – 2016. – Vol. 11, No. 11. – P. 1117–1121. – DOI: 10.1002/cmdc.201600182.
6. Lipinski C., Lombardo F., Dominy B., Feeney P. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings // Advanced Drug Delivery Reviews. – 1997. – Vol. 23, No. 1–3. – P. 3–25. – DOI: 10.1016/s0169-409x(96)00423-1.
7. Ghose A., Viswanadhan V., Wendoloski J. A Knowledge-Based Approach in Designing Combinatorial or Medicinal Chemistry Libraries for Drug Discovery. 1. A Qualitative and Quantitative Characterization of Known Drug Databases // Journal of Combinatorial Chemistry. – 1998. – Vol. 1, No. 1. – P. 55–68. – DOI: 10.1021/cc9800071.
8. Veber D., Johnson S., Cheng H., Smith B., Ward K., Kopple K. Molecular Properties That Influence the Oral Bioavailability of Drug Candidates // Journal of Medicinal Chemistry. – 2002. – Vol. 45, No. 12. – P. 2615–2623. – DOI: 10.1021/jm020017n.
9. Baell J., Holloway G. New Substructure Filters for Removal of Pan Assay Interference Compounds (PAINS) from Screening Libraries and for Their Exclusion in Bioassays // Journal of Medicinal Chemistry. – 2010. – Vol. 53, No. 7. – P. 2719–2740. – DOI: 10.1021/jm901137j.
10. Brenk R., Schipani A., James D., Krasowski A., Gilbert I., Frearson J., Wyatt P. Lessons Learnt from Assembling Screening Libraries for Drug Discovery for Neglected Diseases // ChemMedChem. – 2008. – Vol. 3, No. 3. – P. 435–444. – DOI: 10.1002/cmdc.200700139.
11. Delaney J. ESOL: Estimating Aqueous Solubility Directly from Molecular Structure // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 2004. – Vol. 44, No. 3. – P. 1000–1005. – DOI: 10.1021/ci034243x.
12. Wildman S., Crippen G. Prediction of Physicochemical Parameters by Atomic Contributions // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 1999. – Vol. 39, No. 5. – P. 868–873. – DOI: 10.1021/ci990307l.
13. Ertl P., Schuffenhauer A. Estimation of synthetic accessibility score of drug-like molecules based on molecular complexity and fragment contributions // Journal of Cheminformatics. – 2009. – Vol. 1, No. 1. – DOI: 10.1186/1758-2946-1-8.

14. Egan W., Merz K., Baldwin J. Prediction of Drug Absorption Using Multivariate Statistics // Journal of Medicinal Chemistry. – 2000. – Vol. 43, No. 21. – P. 3867–3877. – DOI: 10.1021/jm000292e.
15. Muegge I., Heald S., Brittelli D. Simple Selection Criteria for Drug-like Chemical Matter // Journal of Medicinal Chemistry. – 2001. – Vol. 44, No. 12. – P. 1841–1846. – DOI: 10.1021/jm015507e.
16. Panova E., Ganiev B., Avezov K., Umarov B., Voronina J., Safin D. Synthesis and structural elucidation of a trifluoromethylated cyclopentene hydrazone: a combined X-ray and computational study // New Journal of Chemistry. – 2026. – Vol. 50, No. 17. – P. 7490–7504. – DOI: 10.1039/d6nj00632a.
17. Mazraati A., Setoodehkhah M., Moradian M. Synthesis of Bis (Benzoyl Acetone Ethylene Diimine) Schiff Base Complex of Nickel (II) Supported on Magnetite Silica Nanoparticles (Fe3O4@SiO2/Schiff-Base of Ni(II)) and Using It as an Efficient Catalyst for Green Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2022. – Vol. 32, No. 1. – P. 143–160. – DOI: 10.1007/s10904-021-02119-6.
18. Martin Y. A Bioavailability Score // Journal of Medicinal Chemistry. – 2005. – Vol. 48, No. 9. – P. 3164–3170. – DOI: 10.1021/jm0492002.

Received: 22.09.2026
Accepted: 11.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 544.77+546.284

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23532

Synthesis of SBA-15 mesoporous silica from rice husk ash: colloidal dispersion and hydrodynamic size characterization via nanoparticle tracking analysis

Muratov Mirtokhir
PhD
Institute of General and Inorganic Chemistry of ASRU the Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: muratovmirtoxir@mail.ru
Nurjonova Gulnoza
Doctoral student
Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent
Ahmadova Oyxon
Doctoral student
Karakalpak State University
Republic of Karakalpakstan, Nukus
Khoshimov Shakhrom
PhD
Institute of General and Inorganic Chemistry of ASRU
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Qoshqarbaeva Gulbanu
Researcher
Institute of General and Inorganic Chemistry of ASRU
Republic of Uzbekistan, Tashkent
Eshmetov Izzat
professor
Institute of General and Inorganic Chemistry of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Синтез мезопористого кремнезёма SBA-15 из рисовой шелухи: характеристика коллоидной дисперсии и гидродинамического размера методом анализа треков наночастиц

Муратов Миртохир
докторант, PhD
Института общей и неорганической химии АН РУз
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Библиографическое описание: Синтез мезопористого кремнезёма SBA-15 из рисовой шелухи: характеристика коллоидной дисперсии и гидродинамического размера методом анализа треков наночастиц // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Муратов М. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23532

For citation: Synthesis of SBA-15 mesoporous silica from rice husk ash: colloidal dispersion and hydrodynamic size characterization via nanoparticle tracking analysis // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. Muratov M. et al. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23532

Нуржонова Гулноза
докторант
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Ахмадова Ойхон
докторант
Каракалпакский государственный университет
Республика Каракалпакстан, г. Нукус
Хошимов Шахром
PhD
Института общей и неорганической химии АН РУз
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Кошкарбаева Гульбану
науч. сотр., Института общей и неорганической химии АН РУз
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Эшметов Иззат
проф.
Института общей и неорганической химии АН РУз
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Abstract

SBA-15 mesoporous silica is a promising material for adsorption, catalysis, separation, and environmental remediation owing to its ordered mesoporous structure and tunable surface properties. In the present study, the colloidal dispersion behavior and particle-size distribution of SBA-15 synthesized from biogenic rice husk ash were investigated in aqueous suspension using Nanoparticle Tracking Analysis (NTA). NTA measurements were performed using a NanoSight NS300 system across three combined video captures. The stably suspended colloidal fraction exhibited a mean hydrodynamic particle size of 186.0 pm 1.6 nm, a median diameter (D50) of approximately 176 nm, and a modal diameter of 169.8 pm 4.1 nm. Percentile values (D10 = 124.3 nm, D90 = 252.7 nm) indicated a moderately broad sub-micron size distribution. SEM revealed that the dry bulk powder consists of larger multi-micron agglomerates, demonstrating that NTA selectively captures the stably suspended sub-micron aggregate fraction in liquid media. These findings highlight the necessity of evaluating colloidal hydrodynamic behavior alongside solid-state morphology when applying mesoporous silica to dynamic aqueous systems.

Аннотация

Мезопористый диоксид кремния SBA-15 является перспективным материалом для адсорбции, катализа, разделения и очистки окружающей среды благодаря своей упорядоченной мезопористой структуре и регулируемым свойствам поверхности. В настоящей работе исследован характер коллоидной дисперсии и распределение частиц по размерам SBA-15, синтезированного из золы рисовой шелухи, в водной суспензии с использованием анализа трекинга наночастиц (NTA). Измерения NTA проводились на приборе NanoSight NS300 путем объединения трех видеозаписей. Взвешенная коллоидная фракция продемонстрировала средний гидродинамический размер частиц 186.0 pm 1.6 нм, медианный диаметр (D50) около 176 нм и модальный диаметр 169.8 pm 4.1 нм. Значения перцентилей (D10 = 124.3 нм, D90 = 252.7 нм) указывают на относительно широкое распределение субмикронных частиц. Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

показала, что исходный сухой порошок состоит из более крупных многомикронных агломератов. Это подтверждает, что метод NTA селективно регистрирует устойчиво взвешенную субмикронную фракцию агрегатов в жидкой среде. Полученные результаты подчеркивают важность оценки коллоидного гидродинамического поведения наряду с морфологией твердой фазы при использовании мезопористого диоксида кремния в динамических водных системах.

Keywords: SBA-15, Rice husk ash, Nanoparticle Tracking Analysis (NTA), Colloidal dispersion, Hydrodynamic particle size, Aggregation.

Ключевые слова: SBA-15, золь рисовой шелухи, анализ траекторий движения наночастиц (NTA), коллоидная дисперсия, гидродинамический размер частиц, агрегация.

Introduction

Mesoporous silica materials, particularly SBA-15, have gained widespread scientific interest due to their highly ordered two-dimensional hexagonal pore networks, uniform pore diameters, large surface areas, and tunable surface chemistry. These structural properties make SBA-15 an outstanding candidate across various applications, including aqueous adsorption, heterogeneous catalysis, separation processes, and environmental remediation [9; 6]. To optimize manufacturing costs and promote sustainable synthesis, recent developments have increasingly focused on using biogenic waste silica, such as rice husk ash as a high-purity precursor for SBA-15 fabrication [3–5; 7].

While the internal textural properties (e.g., surface area, pore volume, and pore size) of SBA-15 are extensively characterized using nitrogen physisorption, X-ray diffraction, and electron microscopy, its macro-behavior in liquid media is strongly dictated by its colloidal dispersion state. In aqueous applications, SBA-15 particles frequently aggregate due to strong interparticle forces, such as van der Waals interactions and hydrogen bonding between surface silanol groups, Si-OH [9]. This colloidal aggregation can significantly alter the accessible external surface area, liquid transport, sedimentation rates, and effective mass transfer of active species or adsorbates. Consequently, evaluating the dynamic hydrodynamic particle size distribution in suspension is crucial for understanding its performance in aqueous media.

Nanoparticle tracking analysis (NTA) provides a unique, real-time method to assess hydrodynamic size distributions by tracking the Brownian motion of individual particles in light-scattering suspensions. Unlike ensemble light-scattering techniques, NTA enables accurate visualization and quantification of primary particles and light aggregates in polydisperse systems [2]. In this study, SBA-15 was synthesized using high-purity silica extracted from rice husk ash. The primary objective is to investigate the hydrodynamic particle-size distribution and colloidal dispersion behavior of this bio-derived SBA-15 in aqueous suspension using NTA, contrasting the hydrodynamic measurements with surface morphology obtained via SEM. By bridging the gap between intrinsic mesoporous structures, bulk morphology, and aqueous dispersion behavior, this work provides critical insights into optimizing bio-derived SBA-15 for dynamic liquid-phase applications.

Materials and Methods

Synthesis of SBA-15

SBA-15 was synthesized using a standard hydrothermal method [10], with silica obtained from rice husk ash (purity >99 %) as the silica source. The synthesis was performed using the following molar composition: $P123/SiO_2$ = 0.017, HCl/SiO_2 = 5.8, and H_2O/SiO_2 = 206.3. Specifically, 2 g of rice husk ash-derived SiO_2, 4 g of Pluronic P123, 120 mL of hydrochloric acid (2 M) were used. The reagents were mixed under continuous stirring until a homogeneous solution was obtained. The resulting mixture was transferred to a Teflon-lined PTFE vessel designed for microwave-assisted COD digestion and subjected to hydrothermal treatment for 24 h at 105 °C. After hydrothermal treatment, the resulting white precipitate was collected and thoroughly washed with deionized water until the filtrate reached a constant conductivity. The washed precipitate was then dried in a drying oven (Memmert UN55, Memmert GmbH + Co. KG, Germany) at 105 °C for 18 h. Finally, the dried sample was calcined at 550 °C for 6 h [1].

Preparation of SBA-15 aqueous suspension

For particle-size analysis, the calcined SBA-15 powder was dispersed in deionized water to prepare a dilute aqueous suspension suitable for nanoparticle tracking analysis (NTA). The suspension was gently homogenized and subjected to ultrasonic treatment prior to measurement to promote dispersion of the particles and reduce the presence of large agglomerates. The prepared suspension was immediately transferred to the NTA measurement cell to minimize changes in the dispersion state during analysis.

Nanoparticle tracking analysis

The particle-size distribution of SBA-15 in aqueous suspension was determined using a NanoSight nanoparticle tracking analysis system [3]. NTA measurements were performed by recording the Brownian motion of individual particles dispersed in the aqueous phase. The instrument tracks the movement of individual scattering objects and estimates their hydrodynamic particle size from their Brownian motion using the Stokes–Einstein relationship.

Three independent measurement captures were recorded for the same suspension under identical instrumental conditions. The resulting captures were combined to obtain a representative particle-size distribution. The analysis was performed at room temperature under controlled measurement conditions. Instrument settings, including camera level, detection threshold, and measurement duration, were maintained constant for all captures.

The particle-size distribution was expressed in terms of the mean particle size, standard deviation, mode, median diameter (D50), and percentile diameters D10 and D90. Here, D10 represents the particle diameter below which 10 % of the detected particles occur, D50 corresponds to the median particle diameter, and D90 represents the diameter below which 90 % of the detected particles occur.

Surface Morphology Characterization

The bulk morphology and dry aggregate size of the calcined SBA-15 were examined using scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-IT200, JEOL Ltd., Japan). The samples were mounted onto aluminum stubs using conductive carbon adhesive tape and sputter-coated with a thin gold layer prior to imaging. SEM images were recorded at an accelerating voltage of 3.0 kV, with a working distance of approximately 15.1 mm, at magnifications of ×1,000 and ×1,500 [8].

Results and Discussion

Particle-Size Distribution and Hydrodynamic Behavior

The hydrodynamic particle-size distribution of SBA-15 in aqueous suspension was evaluated via NTA. Three combined measurement captures yielded a consistent size profile with a dominant population spanning 100 – 300 nm and a low-intensity tail extending toward 500 nm (Figure 1).

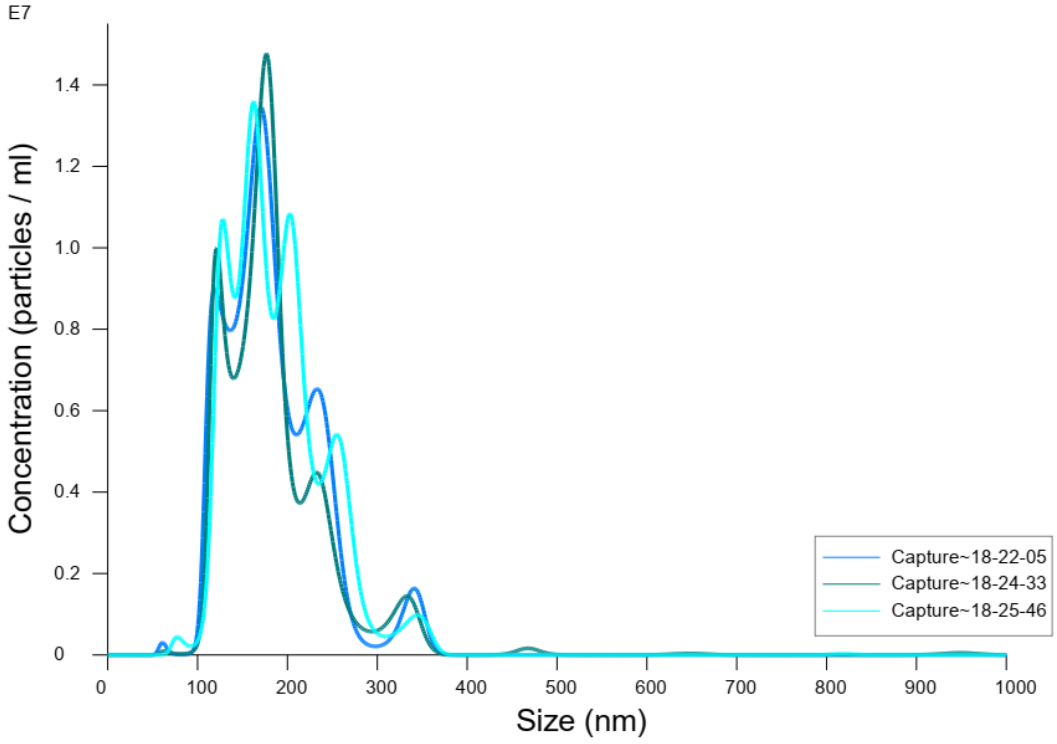


Figure 1. Particle-size distribution of SBA-15 in aqueous suspension obtained by nanoparticle tracking analysis

The mean particle size was 186.0 ± 1.6 nm, whereas the modal particle size was 169.8 ± 4.1 nm. The median particle size (D_{50}) was approximately 176 nm, indicating that half of the detected particles or scattering objects were smaller than this value. The D_{10} and D_{90} values were 124.3 ± 1.9 and 252.7 ± 3.4 nm, respectively. The difference between the D_{10} and D_{90} values indicates a relatively broad particle-size distribution.

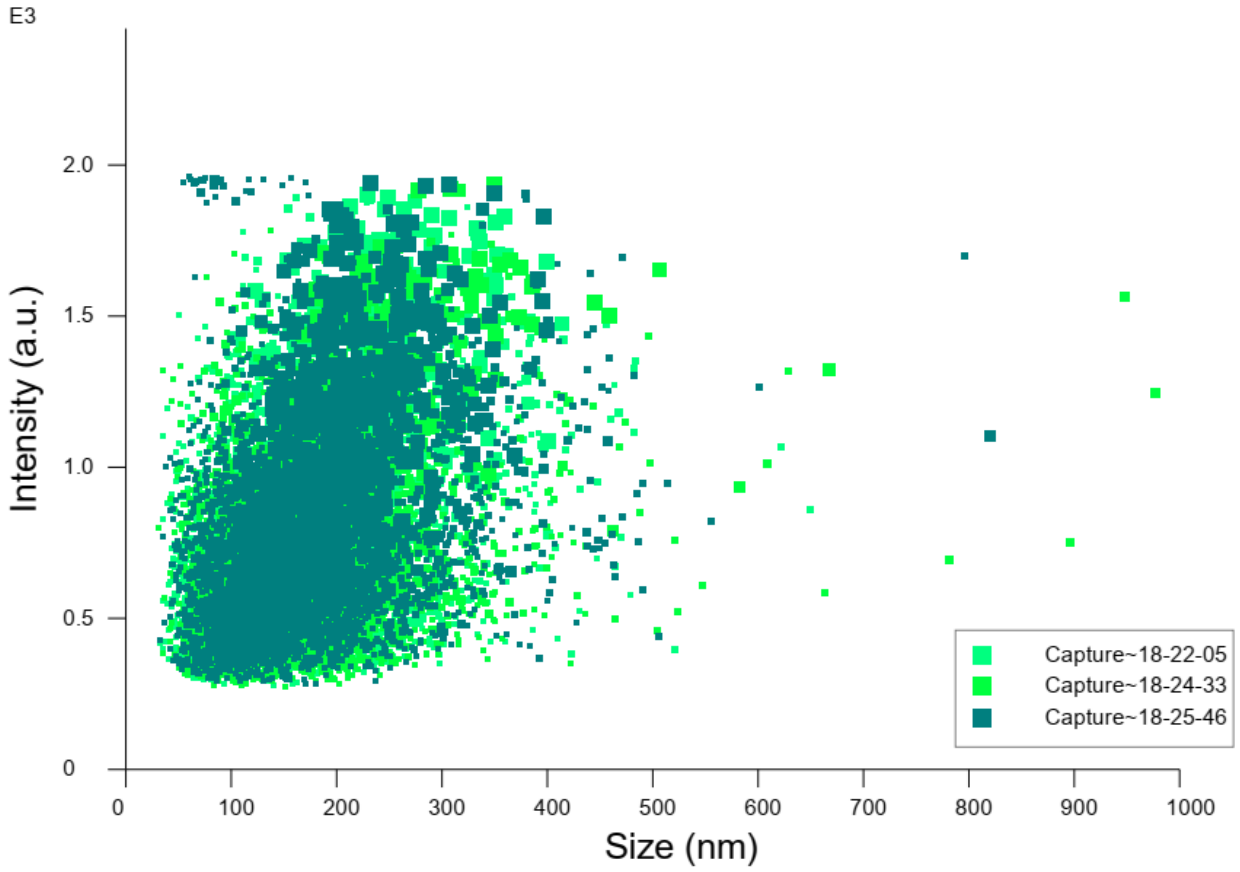


Figure 2. Size-intensity scatter plot of individual SBA-15 scattering objects in aqueous suspension, generated from three overlaid NTA capture files. Each point corresponds to a single tracked particle, plotted according to its estimated hydrodynamic diameter (x-axis) and relative scattering intensity (y-axis)

The observed hydrodynamic size distribution reflects the dispersion state and colloidal aggregation of SBA-15 in aqueous media. Although individual SBA-15 primary domains possess internal mesoporosity, surface silanol groups (Si-OH) and attractive van der Waals forces drive interparticle association, forming secondary sub-micron clusters in water. The degree of this aggregation is sensitive to suspension parameters, including concentration, pH, ionic strength, surface charge, and ultrasonic energy input.

Crucially, the hydrodynamic diameter determined by NTA (186.0 pm $\pm$ 1.6 nm) characterizes the ensemble size of these suspended colloidal aggregates and primary fragments rather than the intrinsic mesopore dimensions (6 – 10 nm). While internal mesoporosity is typically quantified via nitrogen physisorption, powder XRD, or electron microscopy, NTA captures the dynamic physical boundary of the material when suspended in a liquid matrix.

The moderately broad size dispersion (D_{10} = 124.3 nm, $D9_0$ = 252.7 nm) highlights the coexistence of individual sub-micron domains and small clusters. In practical aqueous systems—such as adsorption, heterogeneous catalysis, and membrane separation—this hydrodynamic aggregate size directly governs liquid mass transport, sedimentation kinetics, and effective external surface accessibility. Consequently, NTA serves as a necessary complementary tool to solid-state textural analysis for predicting liquid-phase performance.

Morphological Analysis and Comparison Between SEM and NTA

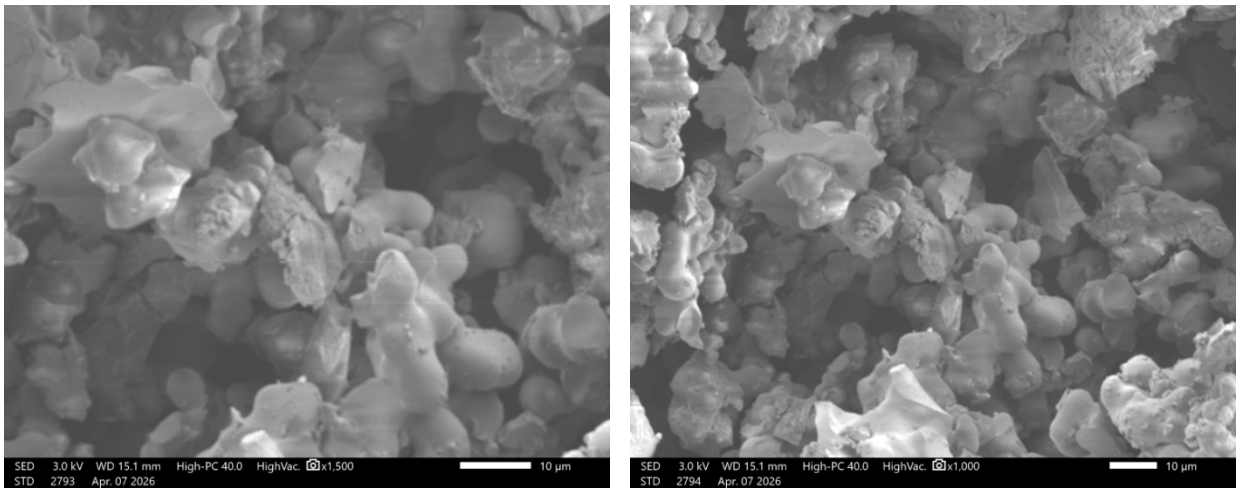


Figure 3. SEM micrographs of rice-husk-ash-derived SBA-15

SEM micrographs of the dry SBA-15 powder (Figure 3) reveal irregular, quasi-spherical, and platy aggregates on the scale of several micrometers up to >10 μm.

Comparing the SEM micrographs with the NTA data highlights an important methodological distinction:

– Bulk Powder vs. Suspended Fraction: SEM images reflect the dry, strongly agglomerated state of the synthesized powder where primary domains are bound into multi-micron clusters.

– NTA Optical Boundaries: NTA measures the Brownian motion of light-scattering objects in liquid suspension. Multi-micron aggregates shown in SEM settle rapidly due to gravity and scatter light beyond the optimal sCMOS tracking threshold. Consequently, NTA selectively quantifies the stably suspended sub-micron fraction (mean 186 nm) and fine fragments dispersed following ultrasonic treatment.

Distinguishing between intrinsic mesopore diameter (6–10 nm), primary domain size, and hydrodynamic aggregate size (186 nm) is crucial. In dynamic liquid applications such as aqueous adsorption or flow-through catalysis, the hydrodynamic size determines liquid mass transfer rates, effective diffusion paths, and particle sedimentation stability.

Conclusions

SBA-15 mesoporous silica was successfully synthesized using silica derived from biogenic rice husk ash. Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) was utilized to evaluate its hydrodynamic particle size distribution in aqueous media. The suspended colloidal fraction exhibited a mean hydrodynamic size of 186.0 pm 1.6 nm, a median size (D_{50}) of 176 nm, and a mode of 169.8 pm 4.1 nm. SEM imaging showed that the dry state consists of larger multi-micron agglomerates, proving that NTA characterization selectively probes the sub-micron fraction that remains stable in liquid suspension. Combining NTA colloidal analysis with solid-state electron microscopy provides a clear understanding of how bio-derived SBA-15 behaves in liquid environments, offering essential insights for optimizing its use in aqueous adsorption, catalysis, and environmental separation processes

References

1. Choi M., Heo W., Kleitz F., Ryoo R. Facile Synthesis of High Quality Mesoporous SBA-15 with Enhanced Control of the Porous Network Connectivity and Wall Thickness // Chemical Communications. – 2003. – P. 1340–1341.
2. Filipe V., Hawe A., Jiskoot W. Critical Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the Measurement of Nanoparticles and Protein Aggregates // Pharmaceutical Research. – 2010. – Vol. 27. – P. 796–810.
3. Gidey A., Rasheed A., Kanakka K. et al. Rice Husk Waste into Various Template-Engineered Mesoporous Silica Materials for Different Applications: A Comprehensive Review on Recent Developments // Chemosphere. – 2023. – Vol. 310.
4. Ho Van T. Comparative Analysis of Textural Properties of SBA-15 Prepared from Rice Husk and Tetraethylorthosilicate // Vietnam Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 49. – P. 551–556.
5. Jullaphan O., Witoon T., Chareonpanich M. Synthesis of Mixed-Phase Uniformly Infiltrated SBA-3-like in SBA-15 Bimodal Mesoporous Silica from Rice // Husk Ash // Materials Letters. – 2009. – Vol. 63. – P. 1303–1306.
6. Liang B., Zhu P., Gu J., Yuan W., Xiao B., Hu, H.; Rao, M. Advancing Adsorption and Separation with Modified SBA-15: A Comprehensive Review and Future Perspectives // Molecules. – 2024. – Vol. 29. – P. 35–43.
7. Liou T.-H., Liu R.-T., Liao Y.-C., Ku C.-E. Green and Sustainable Synthesis of Mesoporous Silica from Agricultural Biowaste and Functionalized with TiO2 Nanoparticles for Highly Photoactive Performance // Arabian Journal of Chemistry. – 2024. – Vol. 17.
8. Salikhanova D., Muratova M., Khomidov F., Eshmetov I., Jumayeva D., Abdikamalova A., Mamataliyev N., Eshmetov R., Khoshimov Sh., Sagdullaeva D., Ismoilova M., Abdurakhimov A. Valorization of Spent Perlite as a Source of Silicon Dioxide in Vegetable Oil Processing // Doklady Chemistry. – 2026. – Vol. 521. – P. 13–28. – DOI: 10.1134/S0012500826600239.
9. Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja, R.; Yamashita, H. Functionalized Mesoporous SBA-15 Silica: Recent Trends and Catalytic Applications // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12. – P. 11333–11363.
10. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // Science. – 1998. – Vol. 279. – P. 548–552.

Received: 14.10.2026
Accepted: 23.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 665.615.2:66.061.94.

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23609

Foam-forming anionic surfactants: comparative application of sulfanol and AOS in the oil and gas industry

Sharipov Bekmurod Sharopovich
Associate Professor
Bukhara State Technical University
Republic of Uzbekistan, Bukhara
ORCID: 0009-0002-1087-5196

Istamov Shaxzodbek Isom o‘g‘li
Basic Doctoral Student (PhD Candidate)
Bukhara State Technical University
Republic of Uzbekistan, Bukhara
ORCID: 0009-0007-3646-3807
E-mail: istamovshaxzod8@gmail.com

Пенообразующие анионные поверхностно-активные вещества: сравнительное применение сульфанола и АОС в нефтегазовой промышленности

Шарипов Бекмурод Шаропович
доц.
Бухарский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Бухара

Истамов Шахзодбек Исом угли
базовый докторант (соискатель степени PhD)
Бухарский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Бухара

Abstract

Sulfanol (alkylbenzene sulfonate, ABS) and alpha-olefin sulfonate (AOS), both belonging to the class of anionic surfactants, have been widely used in the oil and gas industry for many years. Based on an analysis of scientific publications and patents from 1977 to 2026, this paper examines the industrial application of both surfactant classes in chemical enhanced oil recovery (surfactant,

Библиографическое описание: Шарипов Б.Ш., Истамов Ш.И.У. Пенообразующие анионные поверхностно-активные вещества: сравнительное применение сульфанола и АОС в нефтегазовой промышленности // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23609

For citation: Sharipov B.S., Istamov S.I.O. Foam-forming anionic surfactants: comparative application of sulfanol and AOS in the oil and gas industry // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23609

ASP and micellar flooding), foam-assisted mobility control (CO2/N2 foam EOR), foam-assisted liquid unloading (deliquification) in gas wells, well stimulation by acidizing and hydraulic fracturing, and as an additive for drilling fluids. Reported quantitative indicators include incremental oil recovery of up to 26.8 % in ASP flooding and 6–10 % with CO2 and AOS solution co-injection. The two classes are shown to be complementary: sulfanol-type systems are applicable to micellar-alkaline flooding under moderate temperature and salinity, whereas AOS is preferred where stable foam is required. Recommendations are given for priority testing of domestically produced sulfanol under the conditions of Uzbekistan.

Аннотация

Сульфанол (алкилбензолсульфонат, АБС) и альфа-олефинсульфонат (АОС), оба относящиеся к классу анионных поверхностно-активных веществ, в течение многих лет широко применяются в нефтегазовой промышленности. В данной работе на основе анализа научных публикаций и патентов за 1977–2026 годы рассматривается промышленное применение обоих классов ПАВ в химических методах увеличения нефтеотдачи (заводнение с ПАВ, ASP и мицеллярное заводнение), регулировании подвижности с помощью пены (EOR с пенами CO2/N2), удалении жидкости с помощью пены (деликвификация) из газовых скважин, стимуляции скважин кислотными обработками и гидравлическим разрывом пласта, а также в качестве добавки для буровых растворов. Приведены количественные показатели: прирост нефтеотдачи до 26,8 % при ASP-заводнении и 6–10 % при совместной закачке CO2 и раствора АОС. Показано, что сульфанол и АОС взаимно дополняют друг друга: сульфаноловые системы применимы в мицеллярно-щелочном заводнении при умеренной температуре и минерализации, тогда как АОС предпочтителен там, где требуется устойчивая пена. Даны рекомендации по первоочередным испытаниям отечественного сульфанола в условиях Узбекистана.

Keywords: sulfanol, alkylbenzene sulfonate, alpha-olefin sulfonate (AOS), EOR, foam, deliquification, well stimulation.

Ключевые слова: сульфанол, алкилбензолсульфонат, альфа-олефинсульфонат (АОС), увеличение нефтеотдачи, пена, деликвификация, стимуляция скважин.

Introduction

As the production life of gas fields increases, most wells eventually experience liquid loading at the wellbore, which sharply reduces well deliverability. Anionic surfactants play a central role in addressing this problem.

Sulfanol and AOS surfactants are used throughout the oil and gas industry in chemical EOR (surfactant, ASP and micellar flooding), foam-based mobility control, deliquification of gas wells, well stimulation, and drilling-fluid formulation. The purpose of this paper is to comparatively analyze the main application areas of sulfanol and AOS in the oil and gas industry and to assess the prospects for their use under the conditions of Uzbekistan (Figure 1).

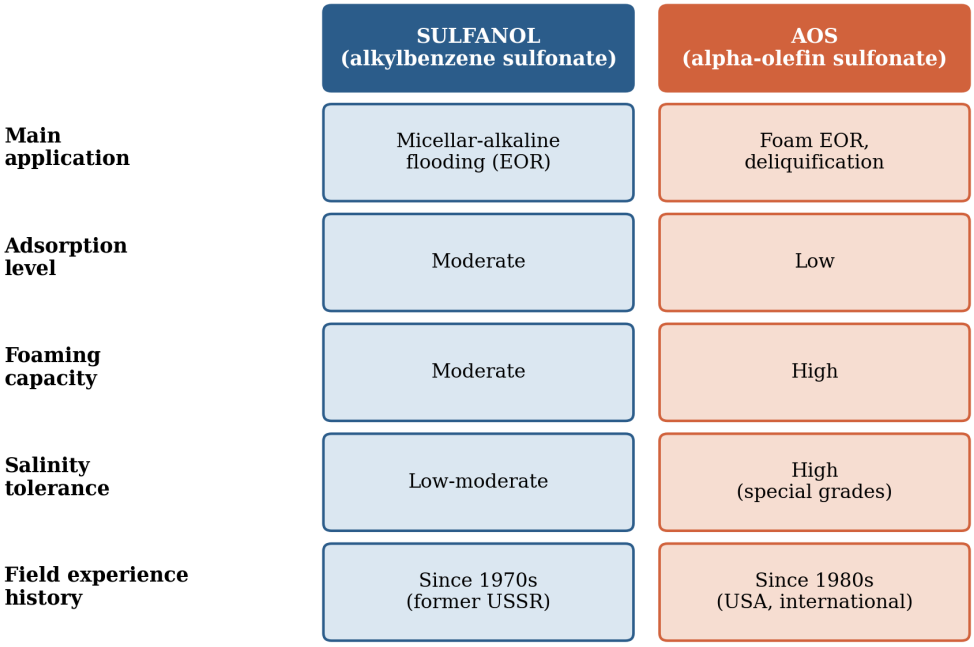


Figure 1. Comparative characteristics of sulfanol and AOS surfactants in oil and gas applications

Materials and Methods

This paper is a review study based on the analysis of scientific publications and patents concerning the use of sulfanol (alkylbenzene sulfonate) and alpha-olefin sulfonate (AOS) surfactants in the oil and gas industry. Sources were selected from the ScienceDirect, Springer, PubMed Central and OSTI electronic libraries, as well as from the US Patent and Trademark Office (USPTO) and Google Patents databases. The search used the keywords sulfanol, alkylbenzene sulfonate, alpha-olefin sulfonate, EOR, foam, deliquification and well stimulation. The review included sources published between 1977 and 2026 that reported experimental results on the application of surfactants in oil and gas technologies. The collected data were grouped by application area, and the performance indicators of sulfanol and AOS were compared.

Results and Discussion

Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR)

Alkylbenzene and alkylaryl sulfonates were studied as the principal component of micellar flooding as early as the 1970s. Experiments with 12 different alkylbenzene sulfonates recovered up to 98 % of the oil from sand samples with an initial residual oil saturation of 25–28 % [1]. The micellar aggregation properties of the surfactants (critical micelle concentration, interfacial tension) were investigated separately, demonstrating the importance of adapting these parameters to reservoir conditions [2]. Recent studies have shown that a middle-phase microemulsion system based on heavy alkylbenzene sulfonate can mobilize up to 57.5 % of the residual oil in low-permeability formations [3]. In alkaline–surfactant–polymer (ASP) flooding using alkylaryl sulfonate, oil recovery increased by more than 20 % [4], and some field trials reported an incremental recovery of up to 26.8 % [5]. In offshore fields under high-temperature (90°C) and

high-salinity (34 g/L) conditions, a sulfosuccinate–betaine composition yielded 12.84 % incremental oil recovery, confirming that modern sulfonate formulations can be adapted to harsh reservoir environments [6].

AOS, in turn, is distinguished by its low adsorption (particularly on sandstone) and high tolerance to hard water, which ensures deeper penetration into the reservoir [7]. For this reason, AOS is increasingly preferred in modern surfactant-flooding projects [5].

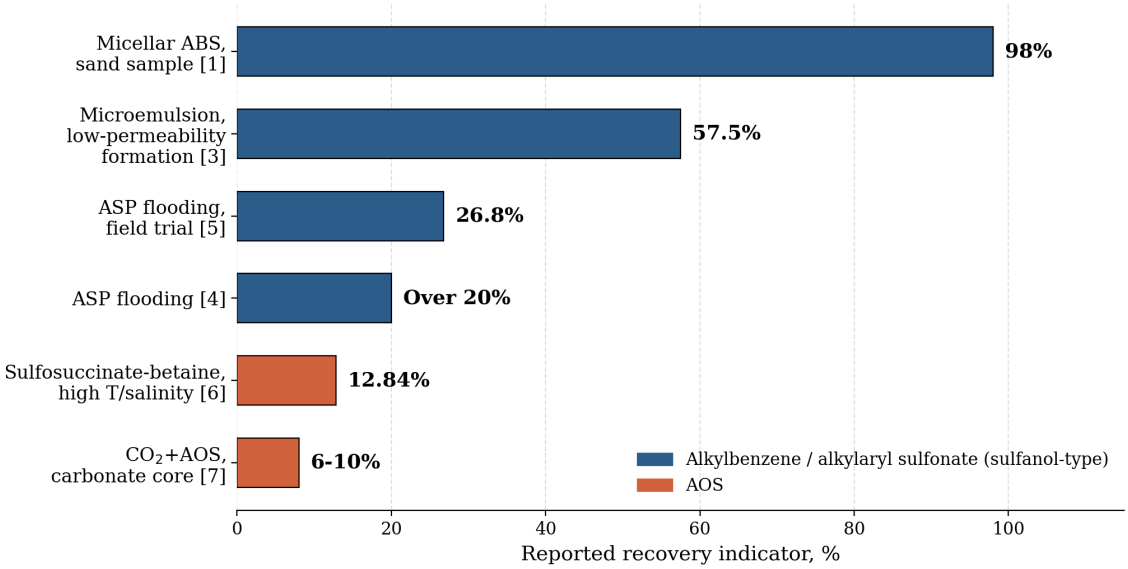


Figure 2. Oil recovery indicators obtained using sulfonate surfactants in various studies

Foam-Assisted Mobility Control (Foam EOR)

AOS, particularly its C_{14}–C_{16} homologue (AOS 14 – 16), is the most widely used anionic surfactant for improving sweep efficiency by reducing gas mobility through CO_2 and nitrogen foam. In an experiment on carbonate core samples, co-injection of CO_2 and AOS solution yielded an incremental oil recovery equal to 6–10 % of the original oil in place [7]. However, the presence of crude oil is the main limitation of foam stability. To overcome this, adding nanoparticles (fly ash, SiO_2, Al_2O_3) or a polymer (guar gum) to AOS has been shown to significantly increase foam stability even in the presence of crude oil [8]. For high-salinity conditions (10–25 wt% TDS), special C10–C16 AOS formulations have been developed [9].

Foam-Assisted Liquid Unloading (Deliquification) in Gas Wells

AOS (often in its sodium form, known as AOST) is the most commonly used anionic surfactant for removing accumulated liquid from gas wells, owing to its high foaming capacity and low adsorption. In modern formulations, AOST is combined with cationic (CTAC) and amphoteric (CDAB) surfactants together with the nonionic surfactant AEO_7, producing a composite foam system resistant to formation water, salinity, and the presence of methanol (added to prevent hydrate formation) [10].

In gas wells, AOS is mainly used in high-pressure wells that have been in operation for many years and have since become inactive. For example, sulfanol (AOS-type product) is currently used at the Gazli underground gas storage facility located near the town of Gazli, Bukhara Province.

When liquid accumulation in a gas well reduces its deliverability or injectivity, sulfanol is applied in one of two ways. The first method involves mixing sulfanol with water to form an aqueous solution, which is poured into the upper part of the well; however, this method is relatively ineffective in high-pressure wells. For this reason, the second method is more commonly used, in which sulfanol is pressed into a solid ‘checker’ (briquette) form. The sulfanol briquettes are introduced from the wellhead and, owing to their weight, descend to the bottom of the well more rapidly. At present, however, even this method is becoming less effective, as the foam generated from sulfanol and the produced liquid no longer remains stable for a sufficient length of time.

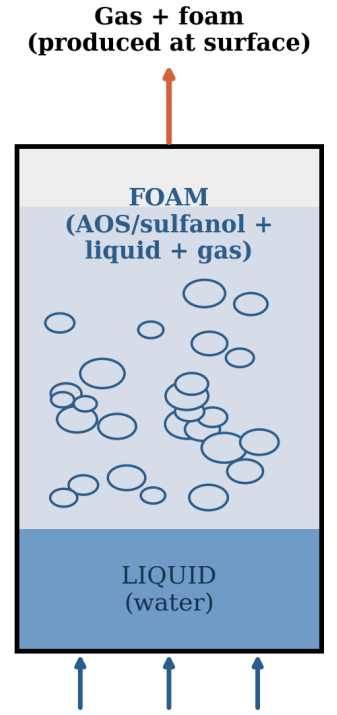


Figure 3. Schematic of foam-assisted liquid unloading (deliquification) using AOS/sulfanol-based foam in gas wells

Well Stimulation (Acidizing and Hydraulic Fracturing)

In acid treatments, foam compositions based on AOS and alkyl ether sulfate blends are used, producing foamed acid solutions with a half-life of at least 30 minutes and a foam quality above 60 % [11]. In hydraulic fracturing operations, a suspension of solid-form AOS surfactant in an organic-based fluid is used to thicken drilling and stimulation fluids and to improve well cleanup efficiency [12].

Additive for Drilling Fluids

AOS surfactants are used in organic-based (diesel or vegetable oil) drilling fluids as a solids-suspending agent, performing the functions of polymer hydration, wetting, and dispersion [12]. Such formulations are also effectively used during well-completion operations [12].

Discussion

The analysis shows that the application domains of alkylbenzene and alkylaryl sulfonates (sulfanol-type surfactants) and alpha-olefin sulfonates (AOS) are closely related to their molecular structure and physicochemical properties. Alkylbenzene and alkylaryl sulfonates, including sulfanol-type surfactants, can be used in micellar-alkaline flooding under relatively low to moderate temperature and salinity conditions. The efficiency of such systems depends on the composition of the medium, temperature, salinity level, and the oil–water–surfactant interaction.

AOS surfactants, in turn, are regarded as a promising component in a number of modern oil and gas technologies that require foam generation, including CO_2-EOR, well deliquification, and certain acid-treatment processes. Their molecular structure can influence surface activity, adsorption behavior, and foam stability. For this reason, AOS-based systems may be applied to form stable foam under specific conditions.

For both surfactant classes, high salinity and the presence of various components in crude oil can affect micelle formation and foam stability. In this regard, combining surfactants with polymers, nanoparticles, or other surface-active agents — such as betaines and gemini surfactants — is one of the possible methods for controlling their functional properties. However, the efficiency of such composite systems should be evaluated experimentally under specific geological and technological conditions.

For conditions in Uzbekistan, given the availability of domestically produced sulfanol, it is recommended to first test it in mature oil fields using micellar-alkaline flooding and in low-productivity gas wells using simple foam-deliquification formulations, and to combine it with performance-enhancing additives to form hybrid compositions. It is subsequently recommended to compare these formulations with imported AOS in order to determine under which conditions each surfactant is more economically and technically advantageous.

It should be separately noted that foam-assisted liquid removal represents only the initial stage of the technological chain for preparing gas produced from underground gas storage (UGS) facilities: after free liquid has been removed from the bottom of the well, an additional absorption- or adsorption-based drying stage is required to reduce the residual moisture content of the gas to the required dew point. This subsequent stage has been addressed by the authors in separate studies, which examined the applicability of adsorption-based gas drying under the UGS conditions of Uzbekistan [13], an integrated efficiency criterion for the absorbents and solid adsorbents used in gas drying [14], and methods for enhancing the regeneration capacity of inorganic adsorbents [15]. Together with the foam technology discussed in this paper, these studies form a coherent technological chain for the comprehensive treatment of UGS gas.

Conclusion

Sulfanol and AOS were found to be mutually complementary classes of anionic surfactants that can, in practice, be applied across virtually all major technological processes of the oil and gas industry. Further laboratory and pilot-scale studies are recommended to determine the efficiency of their application under local conditions, including in combination with additional stabilizers such as fly ash.

References

1. Shchipanov V.P., Surina V.V., Uzdennikov N.B., Zabrodin D.P. Possibility of Using Micellar Solutions Based on Alkylbenzene Sulfonates for Increasing Oil Recovery. 1977.: 16.10.2026) [Электронный ресурс]. – URL: https://www.osti.gov/biblio/6248053 (accessed: 16.10.2026).
2. Micellar Aggregation Behavior of Alkylaryl Sulfonate Surfactants for Enhanced Oil Recovery // Molecules. – 2019. – DOI: 10.3390/molecules24234325.
3. Study on the Mechanism of Enhanced Oil Recovery by Modified Heavy Alkylbenzene Sulfonate Middle Phase Microemulsion System in Low-Permeability Reservoirs // Geosystem Engineering. – 2025. – DOI: 10.1080/12269328.2025.2606419.
4. Flooding Performance Evaluation of Alkyl Aryl Sulfonate in Various Alkaline Environments // PLOS ONE. – 2019. – DOI: 10.1371/journal.pone.0219627.
5. The Use of Surfactants in Enhanced Oil Recovery: A Review of Recent Advances [Электронный ресурс]. // Energy Reports. – 2021. – URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484720314347 (accessed: 16.10.2026).
6. Enhanced Oil Recovery in High-Temperature, High-Salinity Offshore Reservoirs: Performance Analysis of Di-Alkyl Sulfosuccinate and Carboxy-Betaine Surfactant Systems // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2026. – DOI: 10.1007/s13369-026-11214-0.
7. Foam Films Stabilized with Alpha Olefin Sulfonate (AOS) // Colloids and Surfaces A. – 2008. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.03.012 [Электронный ресурс]. – URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092777570800191X (accessed: 16.10.2026).
8. Nanoparticle/Polymer-Enhanced Alpha Olefin Sulfonate Solution for Foam Generation in the Presence of Oil Phase at High Temperature Conditions // Colloids and Surfaces A. – 2019. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123789 [Электронный ресурс]. – URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775719308635 (accessed: 16.10.2026).
9. Enhanced Oil Recovery Method Employing a High Temperature Brine Tolerant Foam-Forming Composition: US Patent 5358045 [Электронный ресурс]. – 1994. – URL: https://image-ppubs.uspto.gov/dirsearch-public/print/downloadPdf/5358045 (accessed: 16.10.2026).
10. Foaming Properties of a Compound Surfactant Formula Containing CTAC, CDAB, AEO7 and Sodium Alpha-Olefin Sulfonate (AOST) for Gas Well Deliquification // Petroleum Chemistry. – 2022. – DOI: 10.1134/S0965544122090134.
11. Liquid Composition and Method of Use for Producing a Foamed Stimulation Fluid for Oil and Gas Wells: US Patent 4741844 [Электронный ресурс]. – 1988. – URL: https://image-ppubs.uspto.gov/dirsearch-public/print/downloadPdf/4741844 (accessed: 16.10.2026).
12. Surfactant Compositions and Uses Therefor: US Patent 6302209B1 [Электронный ресурс]. – 2001. – URL: https://patents.google.com/patent/US6302209 (accessed: 16.10.2026).

13. Sharipov B. Sh., Istamov Sh. I. Adsorption-based gas dehydration for underground gas storage facilities and its potential application in Uzbekistan // Prospects for the Digitalization of Innovative Developments in the Fields of Oil, Gas, and Petrochemicals, the Fuel Industry, Polymers, and High-Molecular Compounds, as well as Advanced Engineering Solutions for Environmental Aspects: Proceedings of the International Scientific and Technical Conference. Bukhara, April 10. – 2026. – P. 330–333.
14. Sharipov B. Sh., Istamov Sh. I. Chemical agents used in gas dehydration and an analysis of their efficiency // Prospects for the Digitalization of Innovative Developments in the Fields of Oil, Gas, and Petrochemicals, the Fuel Industry, Polymers, and High-Molecular Compounds, as well as Advanced Engineering Solutions for Environmental Aspects: Proceedings of the International Scientific and Technical Conference. Bukhara, April 10. – 2026. – P. 317–320.
15. Istamov Sh. I. Enhancing the regeneration capacity of inorganic adsorbents used in gas dehydration processes // «Tafakkur va talqin» («Reflection and Interpretation»): Collection of Materials from the Republican Scientific-Practical Conference for Gifted Students, Master’s Students, and Doctoral Candidates. Bukhara, May 15. – 2026. – P. 84–86.

ORGANIC CHEMISTRY

Received: 21.09.2026
Accepted: 20.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 547.314.2:54 -44

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23603

Catalytic hydrochlorination of acetylene over a mixed zinc magnesium iron and bismuth chloride catalyst

Omanov Behruzjon Shuhrat ugli
doctor of Philosophy of Technical Sciences, Professor, Navoi State University
Uzbekistan, Navoi
E-mail: omanovbekhruzjon@gmail.com

Saparov Feruz Anvar ugli
student in Methodology of Teaching Exact and Natural Sciences (Chemistry), Navoi State University
Uzbekistan, Navoi

Каталитическое гидрохлорирование ацетилена на смешанном хлоридном катализаторе, содержащем цинк, магний, железо и висмут

Оманов Бехрузжон Шухрат угли
д-р техн. наук, проф.
Навоийский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Навои

Сапаров Феруз Анвар угли
магистрант
Навоийский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Навои

Abstract

Acetylene hydrochlorination provides a direct route to vinyl chloride monomer, but the replacement of volatile mercury catalysts remains a central process objective. This study examines a multicomponent chloride catalyst containing zinc, magnesium, iron, and bismuth chlorides and focuses on the effects of reactor temperature and acetylene gas hourly space velocity. The catalyst was evaluated in the 165 to 175 °C interval, with an acetylene gas hourly space velocity of 200 h^{-1}

Библиографическое описание: Оманов Б.Ш.У., Сапаров Ф.А.У. Каталитическое гидрохлорирование ацетилена на смешанном хлоридном катализаторе, содержащем цинк, магний, железо и висмут // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23603

For citation: Omanov B.S.U., Saparov F.A.U. Catalytic hydrochlorination of acetylene over a mixed zinc magnesium iron and bismuth chloride catalyst // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23603

used as the reference throughput condition. Under these conditions, acetylene conversion reached 96.7 %, vinyl chloride yield was 91.1 %, and vinyl chloride selectivity reached 94.2 %. The result shows that the mixed chloride formulation can direct most converted acetylene toward vinyl chloride within a moderate temperature window. Reactor analysis indicates that 200 h^{-1} represents a practical compromise between contact time and throughput, while the narrow temperature interval limits both kinetic underperformance at the low end and thermally promoted side reactions or catalyst loss at the high end. The functions of the individual chlorides are discussed as mechanistic hypotheses rather than assigned active sites because phase and surface characterization were not available. The findings support further optimization based on acetylene conversion, space time yield, long duration stability, replicate measurements, and post reaction characterization.

Аннотация

Гидрохлорирование ацетилена представляет собой прямой способ получения мономера винилхлорида, однако замена летучих ртутных катализаторов по-прежнему остаётся одной из ключевых задач данного процесса. В настоящем исследовании изучен многокомпонентный хлоридный катализатор, содержащий хлориды цинка, магния, железа и висмута, с особым вниманием к влиянию температуры реактора и объёмной скорости подачи ацетилена. Испытания катализатора проводили в интервале температур 165–175 °C, при этом в качестве базового условия производительности использовали объёмную скорость подачи ацетилена 200 $ч^{-1}$. В указанных условиях конверсия ацетилена составляла 96,7 %, выход винилхлорида – 91,1 %, а селективность по винилхлориду – 94,2 %. Полученный результат показывает, что смешанный хлоридный состав катализатора позволяет направить основную часть прореагировавшего ацетилена на образование винилхлорида в умеренном температурном интервале. Анализ работы реактора свидетельствует о том, что объёмная скорость 200 $ч^{-1}$ представляет собой практический компромисс между временем контакта и производительностью. В то же время узкий температурный интервал позволяет ограничить как недостаточную скорость реакции при более низких температурах, так и термически стимулированные побочные реакции или потерю катализатора при более высоких температурах. Функции отдельных хлоридов рассматриваются в качестве механистических гипотез, а не как установленные активные центры, поскольку исследования фазового состава и характеристик поверхности не проводились. Полученные результаты подтверждают целесообразность дальнейшей оптимизации процесса на основе показателей конверсии ацетилена, объёмно-временного выхода продукта, длительной стабильности, повторных измерений и послереакционной характеризации катализатора.

Keywords: acetylene hydrochlorination, vinyl chloride monomer, mixed metal chlorides, gas hourly space velocity, temperature, selectivity.

Ключевые слова: гидрохлорирование ацетилена, мономер винилхлорида, смешанные хлориды металлов, объёмная скорость подачи газа, температура, селективность.

Introduction

Vinyl chloride monomer is the immediate precursor of polyvinyl chloride, and acetylene hydrochlorination remains an important production route in regions where acetylene is economically available. The overall reaction adds hydrogen chloride across the carbon–carbon triple bond of acetylene to form vinyl chloride. The reaction is strongly exothermic, so catalyst formulation and heat removal must be considered together. A catalyst that is chemically selective but produces local hot spots can still lose selectivity, deactivate, or release volatile components under practical fixed bed conditions.

$$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$$

Activated carbon supported mercuric chloride historically provided high activity for this reaction, but mercury loss and toxicity drove the search for mercury free catalysts. Early screening of supported metal chlorides established that catalyst identity strongly affects hydrochlorination activity [1]. Later work showed that cationic gold can be highly active and selective [2,3], while bismuth, copper, tin, ruthenium, palladium, and modified carbon systems have also been investigated. The most relevant lesson is that the oxidation state, dispersion, chloride environment, adsorption strength, and resistance to carbon deposition are interdependent. Performance therefore cannot be predicted from the identity of one metal salt alone.

Bismuth based catalysts are especially relevant to the present formulation. Phosphorus modified Bi/activated carbon produced 82 % acetylene conversion and 92 % vinyl chloride selectivity at 160 °C and 120 h^{-1}; characterization associated the active bismuth phase with BiOCl containing Bi (III) [4]. A Bi/carbon nanotube catalyst gave 91.7 % acetylene conversion and 97.3 % vinyl chloride selectivity at 160 °C and 120 h^{-1}, while loss of bismuth species and carbon deposition were identified as deactivation routes [5]. These results support the inclusion of $BiCl_3$ in mixed chloride formulations but also show why stabilizing and dispersing the bismuth component matters.

Materials and Methods

The $ZnCl_2$–$MgCl_2$–$FeCl_3$–$BiCl_3$ system combines several Lewis acidic chlorides in one formulation. $ZnCl_2$, $FeCl_3$, and $BiCl_3$ can create electrophilic environments capable of interacting with acetylene or chloride containing intermediates. $MgCl_2$ is less readily assigned as a primary hydrochlorination center and may instead influence salt distribution, acidity, and structural stability. These roles remain hypotheses until the fresh and used catalysts are examined by diffraction, spectroscopy, and adsorption measurements. The value of a multicomponent formulation lies in possible cooperation among adsorption, activation, and stabilization functions, but synergy must be demonstrated against single component and partial formulation controls.

Two operating variables directly determine how those surface functions are used. Temperature control’s intrinsic reaction rate, adsorption equilibria, desorption, and the rates of coke formation or active phase loss. Gas hourly space velocity controls the amount of acetylene fed per unit catalyst volume and therefore changes contact time and productivity. Higher space velocity usually

increases throughput but can reduce conversion when reactants leave the bed before reaction is complete. Lower space velocity increases contact time but may intensify secondary chemistry and reduces production per unit reactor volume.

This work evaluates the mixed chloride catalyst within a temperature interval of 165 to 175 °C and at an acetylene gas hourly space velocity of 200 h^{-1}. The principal reported result is a vinyl chloride selectivity of 94.2 %. The objective is to interpret this result within an IMRAD framework, define what it shows about the operating window, and identify the measurements required to convert a promising selectivity result into a complete catalyst performance assessment.

The catalyst formulation contained 5 wt% $ZnCl_2$, 3 wt% $MgCl_2$, 3 wt% $FeCl_3$, 1 wt% $BiCl_3$, and 88 wt% YuKS carrier is a granular activated carbon of the AG-3 grade (GOST 20464-75, manufacturer: JSC «Sorbent», Perm, Russia), with a specific surface area of 850–950 $m^2 \cdot g^{-1}$ (BET, N_2, 77 K), a total pore volume of 0.55–0.65 $cm^3 \cdot g^{-1}$, a micropore volume of 0.35–0.40 $cm^3 \cdot g^{-1}$, an ash content of ≤ 5 wt%, and a particle-size fraction of 1–2 mm. Accordingly, a nominal 100 g catalyst batch contained 5.0 g $ZnCl_2$, 3.0 g $MgCl_2$, 3.0 g $FeCl_3$, 1.0 g $BiCl_3$, and 88.0 g HZS; the total metal-chloride loading was 12 wt%.

Catalyst preparation

(1) The YuKS carrier was washed with distilled water (500 cm^3 per 100 g of carrier) to remove fines and water-soluble impurities, dried at 50 – 60 °C for 1 – 2 h, and sieved to a particle-size fraction of 1 – 2 mm.

(2) On a nominal 100 g catalyst basis, 5.0 g $ZnCl_2$, 3.0 g $MgCl_2$, 3.0 g $FeCl_3$, and 1.0 g $BiCl_3$ were separately dissolved in distilled water (25 cm^3 per salt) at 50 – 60 °C under stirring for 120 min. For BiCl3, a minimum volume of 0.1M HCl (10 cm^3) was added to prevent hydrolysis, and the resulting acidic solution was combined with the other chloride solutions before impregnation.

(4) A total of 88.0 g YuKS was added to the resulting sol, and the suspension was aged at 70 – 80 °C for 3 – 4 h.

(5) The obtained material was filtered or evaporated, dried at 250 – 300 °C for 10 – 12 h, and then heat-treated under a flow of dry nitrogen (99.99 vol%, 50 $cm^3 \cdot min^{-1}$) at 350 – 400 °C for 15 – 16 h.

Experimental setup and analytical accuracy

Hydrochlorination was carried out in a laboratory-scale fixed-bed reactor (laboratory fabrication ID: FB-1, manufactured at Navoi State University) made of type 316L stainless steel. The reactor had an internal diameter of 50 mm and a heated length of 450 mm, and was charged with 300 g of catalyst. Temperature was measured using three chromel–alumel (K-type) thermocouples (model TXA-K, manufactured by «Teplopribor», Moscow, Russia) connected to a PID controller (model REX-C100, RKC Instrument Inc., Japan) with an accuracy of ±1–2∘C.

The reactor effluent was analyzed using a gas chromatograph "Crystal 5000.2" (Chromatec, Yoshkar-Ola, Russia) equipped with a packed column 3m×3mm filled with Porapak Q (80/100 mesh) and a flame-ionization detector (FID). The uncertainty or repeatability of the chromatographic measurements was ±0.1–0.2%±0.1–0.2%, as established from 10 replicate

injections of a certified calibration gas mixture (supplier: "Monitoring", St. Petersburg, Russia; components: C_2H_2 99.5 vol%, $C_2H_3ClC_2$ 99.5 vol%, balance N_2; concentration range: 0.1–100 vol%).

The reaction was treated as a continuous gas phase process in a fixed catalyst bed. Hydrogen chloride and acetylene were contacted over the catalyst after the reactor reached the selected temperature. Catalyst charge, feed ratio, pressure, and analytical procedure were held constant while temperature was varied between 165 and 175 °C. The reference acetylene gas hourly space velocity was 200 h^{-1}. This definition separates reactor throughput from catalyst mass alone and allows results from beds of different sizes to be compared when the same volumetric basis is used.

$$GHSV = \frac{Q_{C2H2}}{V_{cat}}$$

In the equation, Q denotes the acetylene volumetric flow rate at the stated reference conditions and V_{cat} denotes the packed catalyst volume. A GHSV of 200 h^{-1} means that a gas volume equal to 200 catalyst bed volumes of acetylene is introduced each hour on the stated basis. The nominal space time is the reciprocal of GHSV, although the true gas residence time also depends on temperature, pressure, bed voidage, and the contribution of hydrogen chloride to total flow.

The reactor effluent was analyzed for unreacted acetylene, vinyl chloride, and detectable chlorinated or carbon-containing byproducts using the gas chromatograph specified above. Calibration was performed with the certified gas standard specified above (supplier: «Monitoring», St. Petersburg, Russia; components: C_2H_2, $C_2H_3ClC_2$, N_2; five calibration levels: 0.1, 1, 10, 50, and 99.5 vol%). Component response factors were obtained by [external/internal standard method], and each steady-state sample was analyzed [1-2] times. Acetylene conversion and vinyl chloride selectivity were calculated on a molar basis using the following expressions.

$$X_{C2H2} = \frac{F_{in} - F_{out}}{F_{in}} \times 100\%$$

$$S_{VCM} = \frac{F_{VCM}}{F_{in} - F_{out}} \times 100\%$$

F_{in} and F_{out} are the inlet and outlet molar flow rates of acetylene, and FVCM is the outlet molar flow rate of vinyl chloride. The formulas assume a one-to-one carbon molar relationship between reacted acetylene and vinyl chloride. For the quaternary ZMFB catalyst (Table 1, entry 7), acetylene conversion was 96.7 %, vinyl chloride selectivity was 94.2 %, and vinyl chloride yield was 91.1 %. The yield is internally consistent with 96.7 × 94.2 / 100 = 91.09 %. Space-time yield cannot be calculated until the actual molar feed rate and catalyst mass or packed-bed volume are reported.

Results and Discussion

Temperature was treated as a bounded process variable with an investigated interval of 165 to 175 °C. The reference space velocity was 200 h^{-1}. The reported measurements identify a performance point rather than a full response surface. Consequently, no regression, activation energy, confidence interval, or statistical optimum was calculated. A complete design should include replicated measurements at several temperatures and space velocities, randomized run order where practical, stabilization time before sampling, and a material balance closure criterion.

All testing of acetylene, hydrogen chloride, and vinyl chloride requires a closed and corrosion resistant system, exclusion of air, verified leak tightness, controlled vent treatment, and suitable gas detection. These controls are essential because acetylene is highly flammable, hydrogen chloride is corrosive, and vinyl chloride is toxic and carcinogenic. Safety controls do not alter the performance equations, but they determine whether the experiment can be conducted and reproduced responsibly.

Catalytic tests were conducted at 165 – 175 °C, a C_2H_2:HCl volumetric ratio of 1:1.5, and an acetylene gas hourly space velocity of 200 h^{-1}. The catalyst was prepared using the sol-gel procedure described above. The effect of catalyst composition on activity in acetylene hydrochlorination is summarized in Table 1.

As shown in Table 1, $ZnCl_2$ alone gave 63.5 % acetylene conversion, 43.0 % vinyl chloride yield, and 67.7 % selectivity. Relative to this baseline, both $AlCl_3$-containing ternary formulations increased vinyl chloride yield: $ZnCl_2 \cdot AlCl_3 \cdot NiCl_2$ gave 61.5 %, and $ZnCl_2 \cdot AlCl_3 \cdot CdCl_2$ gave 48.6 %. Within the two $AlCl_3$-containing formulations, replacing $NiCl_2$ with $CdCl_2$ reduced the yield by 12.9 percentage points (from 61.5 % to 48.6 %), although the $CdCl_2$-containing catalyst still exceeded the $ZnCl_2$-only yield by 5.6 percentage points.

Table 1. Effect of Catalyst Composition on Its Activity in the Catalytic Hydrochlorination of Acetylene (T = 165–175 °C; C_2H_2:HCl = 1:1.5; V = 200 h^{-1})

№	Catalyst composition	C_2H_2 conversion, %		Selectivity, %
		Overall	To vinyl chloride	
1	$ZnCl_2$	63,5	43,0	67,7
2	$ZnCl_2 \cdot MgCl_2$	72,0	50.1	69,6
3	$ZnCl_2 \cdot FeCl_3$	76,0	55.7	73,3
4	$ZnCl_2 \cdot BiCl_3$	68,5	47,8	69,8
5	$ZnCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot FeCl_3$	52,3	31,6	60,0
6	$ZnCl_2 \cdot FeCl_3 \cdot BiCl_3$	77,8	56,0	72,0
7	**$ZnCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot FeCl_3 \cdot BiCl_3$**	**96,7**	**91.1**	**94.2**
8	$ZnCl_2 \cdot AlCl_3 \cdot NiCl_2$	75,0	61,5	81,7
9	$ZnCl_2 \cdot AlCl_3 \cdot CdCl_2$	65,8	48,6	73,8

The binary $ZnCl_2$-based formulations gave vinyl chloride yields of 50.1 % with $MgCl_2$, 55.7 % with $FeCl_3$, and 47.8 % with $BiCl_3$; $FeCl_3$ therefore gave the highest yield among the three binary combinations. The ternary $ZnCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot FeCl_3$ formulation gave a lower yield of 31.6 %,

whereas $ZnCl_2 \cdot FeCl_3 \cdot BiCl_3$ gave 56.0 %. These data show that the effect of adding a chloride depends on the complete catalyst composition and should not be interpreted as a uniform promotional effect.

A direct comparison of $ZnCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot FeCl_3$ (Table 1, entry 5) with $ZnCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot FeCl_3 \cdot BiCl_3$ (entry 7) shows the effect of adding $BiCl_3$ to the same base composition. Acetylene conversion increased from 52.3 % to 96.7 %, vinyl chloride yield from 31.6 % to 91.1 %, and selectivity from 60.0 % to 94.2 %. Thus, $BiCl_3$ had a positive effect in this specific composition pair, and the quaternary catalyst gave the best overall result in the screening series.

The 165 to 175 °C interval lies within the broader temperature range commonly used for gas phase acetylene hydrochlorination. Its practical advantage is that it is warm enough to support useful reaction rates while remaining below conditions at which local overheating becomes especially difficult to control. Because the reaction is exothermic, the measured furnace temperature is not necessarily the maximum catalyst temperature. Even a small axial hot spot can change selectivity and accelerate active phase loss. Temperature profiles along the bed should therefore accompany future activity measurements.

At the low end of the interval, incomplete acetylene activation or slow surface turnover can limit conversion. Increasing temperature generally improves the intrinsic rate and product desorption. At the same time, higher temperature can weaken adsorption of hydrogen chloride, change the chloride coordination of metal centers, and increase the rates of acetylene oligomerization and coke formation. Bismuth systems may also lose active species or change phase under reaction conditions [4,5]. The selected interval is therefore chemically plausible as a compromise, but the present data support an operating range rather than a mathematically determined optimum.

Space velocity changes the balance between utilization of each active site and production per reactor volume. At low GHSV, acetylene and hydrogen chloride remain in contact with the catalyst longer. Conversion may rise, but throughput falls and the product can remain on acidic surfaces long enough to undergo secondary reactions. At high GHSV, the opposite occurs: throughput rises, the gas phase is less exposed to secondary chemistry, and conversion can become limited by residence time or mass transfer. The 94.2 % selectivity measured at 200 h^{-1} indicates that secondary chemistry was controlled reasonably well at this reference condition.

The result should not be interpreted as proof that 200 h^{-1} maximizes vinyl chloride productivity. Productivity depends on the acetylene conversion multiplied by selectivity and molar feed rate. If conversion at 200 h^{-1} were low, high selectivity could coexist with a modest vinyl chloride yield. Conversely, a slightly lower selectivity at higher GHSV could still provide greater space time yield. A process relevant optimization should test at least three GHSV levels below and above 200 h^{-1} and report conversion, selectivity, yield, pressure drop, and carbon balance at steady state.

Conclusions

The $ZnCl_2$-$MgCl_2$-$FeCl_3$-$BiCl_3$ catalyst achieved 96.7 % acetylene conversion, 91.1 % vinyl chloride yield, and 94.2 % selectivity to vinyl chloride in the investigated temperature interval of 165 – 175 °C at an acetylene GHSV of 200 h^{-1}. The result identifies a practical operating window in

which the mixed chloride formulation directs most reacted acetylene to the desired monomer. Temperature and space velocity should be optimized together because temperature governs reaction and deactivation rates, whereas GHSV sets contact time and reactor throughput.

The data support the catalyst as a promising mercury free formulation, but they do not yet establish the most active composition or a unique optimum temperature. Acetylene conversion, vinyl chloride yield, space time yield, replicate uncertainty, byproduct distribution, and long-term stability are required for that conclusion. Controlled composition comparisons and surface characterization are also needed before specific catalytic functions are assigned to $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_3$, or $BiCl_3$.

References

1. Shao H. et al. The catalytic mechanism of [Bmim] Cl-transition metal catalysts for hydrochlorination of acetylene // Catalysts. – 2024. – Vol. 14.
2. Qiao X., Zhao Z.H., Zhang J. Progress in mercury-free catalysts for acetylene hydrochlorination // Catalysis Science & Technology. – 2024. – Vol. 14. – P. 3838–3852.
3. Pattisson S. et al. Lowering the operating temperature of gold acetylene hydrochlorination catalysts using oxidized carbon supports // ACS Catalysis. – 2022. – Vol. 12. – P. 14086–14095.
4. Ma H. et al. Mercury-Free Catalysts for Acetylene Hydrochlorination to Vinyl Chloride: Research Progress and Future Trends // Catalysis Science & Technology. – 2026.
5. Lian L., Wang L., Yan H. et al. Lian L, Wang L, Yan H, et al. Non mercury catalytic acetylene hydrochlorination over Bi/CNTs catalysts for vinyl chloride monomer production. Journal of Materials Research and Technology. 2020;9(6):14961–14968 // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9, No. 6. – P. 14961–14968. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.10.072.
6. Weichu W., Jiaqi Y., Changren Z., Jigang Z. Acetylene Hydrochlorination Over CeO2 Promoted Au/Al2O3 Catalyst // Carbon and Hydrogen. – 2026.
7. Qi X., Chen W., Zhang J. Qi X, Chen W, Zhang J. Highly effective carbon supported gold ionic liquid catalyst for acetylene hydrochlorination. RSC Advances. 2019; 9:21931–21938 // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – P. 21931–21938. – DOI: 10.1039/C9RA04082J.
8. Li A. et al. Study on the Modification of Ultra-low Mercury Catalysts for Acetylene Hydrochlorination // Current Materials Science. – 2025.
9. Bekhruzjon Omanov, Normurot Fayzullaev, Mukhabbat Khatamova, Almagul Xalibekova. Madina Avezova // Optimizing Vinyl Acetate Production Process and Selecting of Appropriate Reactor Type // AIP Conference Proceedings 2789, 020008 (2023). – 2023. – DOI: 10.1063/5.0145637.
10. Kordikova E.I. et al. Experimental study of the effect of acetone vapors on the quality of the lateral surface of printed parts // Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical Technologies, Biotechnology, Geoecology. – 2024. – No. 2 (283). – P. 176–183.

Received: 16.10.2026
Accepted: 30.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 621.643+620.197+667.6

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23642

Development of technology for obtaining anticorrosion coatings on gas pipelines

Yusupov Farkhod
doctor of technical science, Professor
Head laboratory Institute of general and inorganic chemistry Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent
E-mail: sciuzb@mail.ru
Qurbonov Azizjon
PhD Student
at the Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent
Saparov Sanjar
Associate Professor
Institute of Pharmaceutical Education and Research
Uzbekistan, Tashkent
Yusupov Dilmurod
student, New Uzbekistan University
Uzbekistan, Tashkent
Toshboboeva Ra'no
Trainee Researcher
Institute of Polymer Chemistry and Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent
Kucharov Azizbek
Doctoral student (DSc)
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences Republic of Uzbekistan; Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Разработка технологии получения антикоррозионных покрытий для газопроводов // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Юсупов Ф. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23642

For citation: Development of technology for obtaining anticorrosion coatings on gas pipelines // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. Yusupov F. et al. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23642

Разработка технологии получения антикоррозионных покрытий для газопроводов

Юсупов Фарход
д-р техн. наук, проф., заведующий лабораторией Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Курбонов Азизжон
докторант (PhD)
Институт общей и неорганической химии
Академия наук Республики Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Сапаров Санжар
доц.
Института фармацевтического образования и исследований
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Дилмурод Юсупов
студент
Университета Новый Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Тошбобоева Раъно
стажёр-исследователь Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Кучаров Азизбек
докторант (DSc)
Институт общей и неорганической химии
Академия наук Республики Узбекистан
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Abstract

This study is aimed at developing a bitumen–alkyd anticorrosion coating for steel gas pipelines using locally available raw materials. BND 60/90 bitumen, PF-060 alkyd varnish, hydrocarbon liquids, microcalcite, and zinc oxide were used to prepare five coating formulations. The effect of formulation composition on bitumen dissolution, drying behavior, adhesion, water uptake, and corrosion resistance was evaluated. Pyrolysis distillate showed the highest bitumen dissolution at 25–45 °C and was selected as the preferred processing liquid. Among the tested compositions, F5, containing 25 wt.% bitumen, 30 wt.% alkyd varnish, 30 wt.% pyrolysis distillate, 10 wt.% microcalcite, and 5 wt.% ZnO, showed the shortest drying time and the highest reported adhesion index. Salt-spray and NaCl exposure tests indicated delayed visible corrosion of coated steel compared with uncoated specimens. The obtained results confirm the practical potential of the developed coating for further pipeline protection studies.

Аннотация

Данное исследование посвящено разработке битумно-алкидного антикоррозионного покрытия для стальных газопроводов с использованием доступного местного сырья. Для приготовления пяти вариантов состава покрытия применялись битум марки БНД 60/90, алкидный лак ПФ-060, углеводородные жидкости, микрокальцит и оксид цинка. Оценивалось

влияние состава на растворимость битума, скорость высыхания, адгезию, водопоглощение и коррозионную стойкость. Пиролизный дистиллят обеспечил наилучшую растворимость битума в диапазоне температур 25–45 °C и был выбран в качестве предпочтительного растворителя. Среди испытанных составов вариант F5, содержащий 25 мас. % битума, 30 мас. % алкидного лака, 30 мас. % пиролизного дистиллята, 10 мас. % микрокальцита и 5 мас. % ZnO, продемонстрировал наименьшее время высыхания и наиболее высокий показатель адгезии. Испытания в камере соляного тумана и в среде NaCl показали, что появление видимых признаков коррозии на стали с покрытием задерживается по сравнению с образцами без покрытия. Полученные результаты подтверждают практический потенциал разработанного покрытия для дальнейших исследований в области защиты трубопроводов.

Keywords: bitumen–alkyd coating, gas pipeline, anticorrosion protection, zinc oxide, microcalcite, pyrolysis distillate, adhesion, corrosion resistance.

Ключевые слова: битумно-алкидное покрытие, газопровод, антикоррозионная защита, оксид цинка, микрокальцит, пиролизный дистиллят, адгезия, коррозионная стойкость.

Introduction

The problem of efficient protection of steel gas pipelines from corrosion becomes increasingly important for materials engineering due to the possibility of failure caused by coatings degradation, which will lead to higher maintenance needs and shorter lifetime. Bituminous and alkyd coatings are promising materials because of their relative simplicity of preparation along with barrier properties, which can be adjusted through mineral or functional fillers. The recent research has revealed that the corrosion resistance of these systems depends not only on the chemistry of binder, but also on the coating thickness, filler dispersion, adhesion properties and the conditions of exposure. Thus, the cerium-doped zinc-rich bitumen, MOFs-modified polyester coatings, and polyaniline-containing alkyd systems have shown enhanced barrier properties under the investigation using electrochemical, immersion, and accelerated corrosion tests. Recent studies have demonstrated that the performance of protective organic coatings is governed by both formulation chemistry and electrochemical behavior. EIS analysis has been successfully used to assess corrosion protection in organic coating systems [1], while surfactant-based modification studies illustrate the broader role of functional additives in controlling interfacial processes in complex material systems [2]. For alkyd coatings, incorporation of polyaniline has been shown to improve corrosion protection of mild steel [3]. In addition, bitumen-based anticorrosion coatings have been specifically developed for gas-pipeline applications, confirming the practical relevance of combining bituminous binders with functional components for steel protection [4]. Recently carried out researches prove that the effectiveness of protective action of alkyd and bituminous coatings largely depends on the type of filler, amount of pigment, its distribution in the coating matrix, and electrochemical behavior. The use of nanoclays in the composition of alkyd coatings increased their anticorrosive action with regard to carbon steel, as well as pigment composition and zinc-rich coatings [5,7,8]. In addition, composite mastic coatings made of bitumen for gas pipeline protection confirm the applicability of bituminous coatings [9]. In general, the performance of anticorrosive coatings depends on the combined properties of barrier action, adhesion, and stability [10].

In that case, the current study deals with the evaluation of a five-formulation series of bitumen-alkyd coating intended for the protection of gas pipelines by means of locally obtained materials. In this context, the study investigates the link between formulation composition, processing procedure, temperature-based drying process, properties connected with adhesion, exposure to water and resistance to corrosion, while taking into account the possibility of preparation of larger batches. Special emphasis is placed on the formulation based on ZnO and mineral filler along with the reasons for its efficiency in relation to the other formulations. Instead of taking for granted the mechanism common for all coating systems studied before, the study intends to establish which structure-process-property links are evidenced by the available data. Aluminum oxide-based granular materials and composite organic coatings have been investigated as functional components for improving material performance and corrosion protection [11–13]. In particular, waterborne and organic composite coatings have demonstrated the importance of formulation design and barrier properties in protecting steel substrates from corrosive environments [12,13].

Materials and methods

Five coating formulations were made using BND 60/90 bitumen, PF-060 alkyd varnish, hydrocarbon processing liquids and mineral fillers. Main formulations included 25 wt.% of bitumen, 30 wt.% of alkyd varnish, 30 wt.% of liquid phase and 15 wt.% of filler phase. White spirit, kerosene or pyrolysis distillate were used as liquid phase, while aluminium containing powder, kaolin, microcalcite and ZnO were used as fillers. Chosen formulation F5 included 25 wt. % of bitumen, 30 wt.% of varnish, 30 wt.% of pyrolysis distillate, 10 wt.% of microcalcite and 5 wt. % of ZnO. Purities of microcalcite and ZnO are indicated as 97.8 and 99.2 %, correspondingly. Coatings preparation was performed by heating the bitumen up to 60–80 °C, mixing the bitumen with liquid phase, then gradually mixing alkyd varnish and finally gradual addition of the mineral ingredients. Also, ZnO was pre-wetted with varnish before addition to coating mixture. The coating formulations were prepared following a defined sequence of bitumen heating, incorporation of the liquid phase, addition of alkyd varnish, and dispersion of mineral fillers. The preparation procedure was evaluated in relation to the physicochemical and protective properties of the resulting coatings.

The physicochemical, mechanical, and corrosion-protection properties of the prepared coating formulations were investigated experimentally using the testing procedures described below. Drying kinetics were studied at 10, 20 and 30 °C, as well as independently in a degree-3 drying curve measured at 20 ± 2 °C. Adhesion was tested by the cross-cut technique according to GOST 15140-78, and impact strength was determined according to GOST 4765 – 73 by a U-1A tester as the average of three independent measurements. Absorption rate in water was measured after a 24 h immersion at 23 ± 2 °C, and corrosion resistance was estimated visually in 3 % NaCl solution and additionally by a salt spray test on St3 steel substrates having approximately 100 μm thick two-layer coating. Infrared spectra were registered within the region of 4000 – 400 cm^{-1}. The experimental results were evaluated through comparative analysis of the physicochemical, mechanical, and corrosion-protection properties of the prepared coatings. The impact resistance was determined from three independent measurements. For the remaining tests, the available experimental data were analyzed descriptively, and differences between the formulations were interpreted within the investigated conditions without assigning statistical significance.

The experimental results were analyzed to compare the physicochemical, mechanical, and corrosion-protection characteristics of the investigated coating formulations. Impact resistance was evaluated using three independent measurements (n = 3) in accordance with GOST 4765 – 73. The remaining experimental results are presented descriptively because the corresponding replicate measurements and estimates of variability are not available in the current dataset. Therefore, no statistical significance is attributed to differences between formulations, and the reported trends are interpreted within the investigated experimental conditions.

Results and discussion

The initial screening study determined the dissolution of bitumen at 10 and 20 wt.% in different solvents at temperatures of 25–70 °C. The pyrolysis distillate had the best dissolution of 65–85 % at 25 and 45 °C, for 10 and 20 wt.% bitumen, correspondingly, while for alkyd varnish the dissolution was 60–80 % and 55–75 %, correspondingly. At 70 °C, full dissolution (100 %) was obtained.

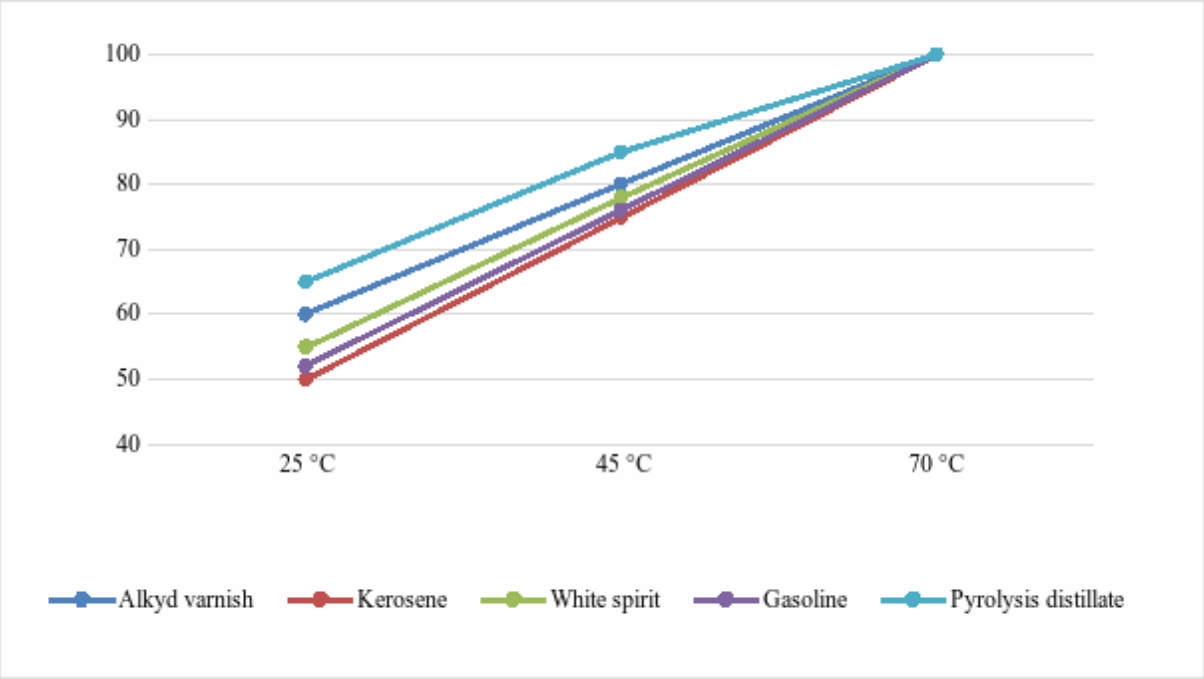


Figure 1. Effect of temperature on the dissolution of 10 wt.% bitumen in different liquid media

Increase in bitumen content from 10 to 20 wt.% slightly reduced the rate of dissolution at 25 and 45 °C, but the pyrolysis distillate still had the best effect.

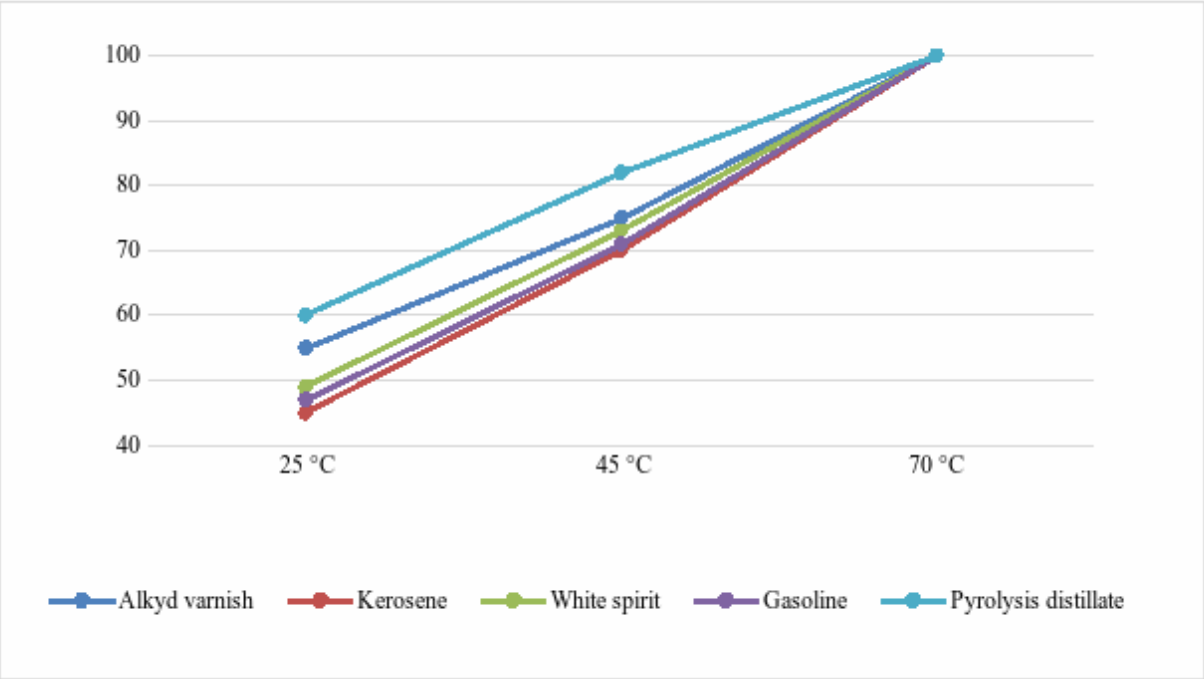


Figure 2. Effect of temperature on the dissolution of 20 wt.% bitumen in different liquid media

This allows for the assumption that some moderate heating can be used during mixing, but due to the lack of contact-time, agitation, endpoint, replicates and uncertainty values it is impossible to analyze the results according to equilibrium solubility.

The selected ALBM composition includes 55 wt.% bitumen-varnish binder, 30 wt.% distillate and 15 wt.% mineral filler. F5 differs from F2 in replacing microcalcite by ZnO with the same total filler content. Therefore, any differences between F5 and other formulations should be considered as the result of filler properties, dispersion and interfacial effects.

F5 also demonstrated the fastest drying time at all the tested temperatures (9, 7 and 6 h at 10, 20 and 30 °C correspondingly). As compared to F2, the drying time was reduced by 14.3–25.0 %, and as compared to F4 – by 30.8–36.4 %. Again, these values should be considered as descriptive only since replicates were not analyzed.

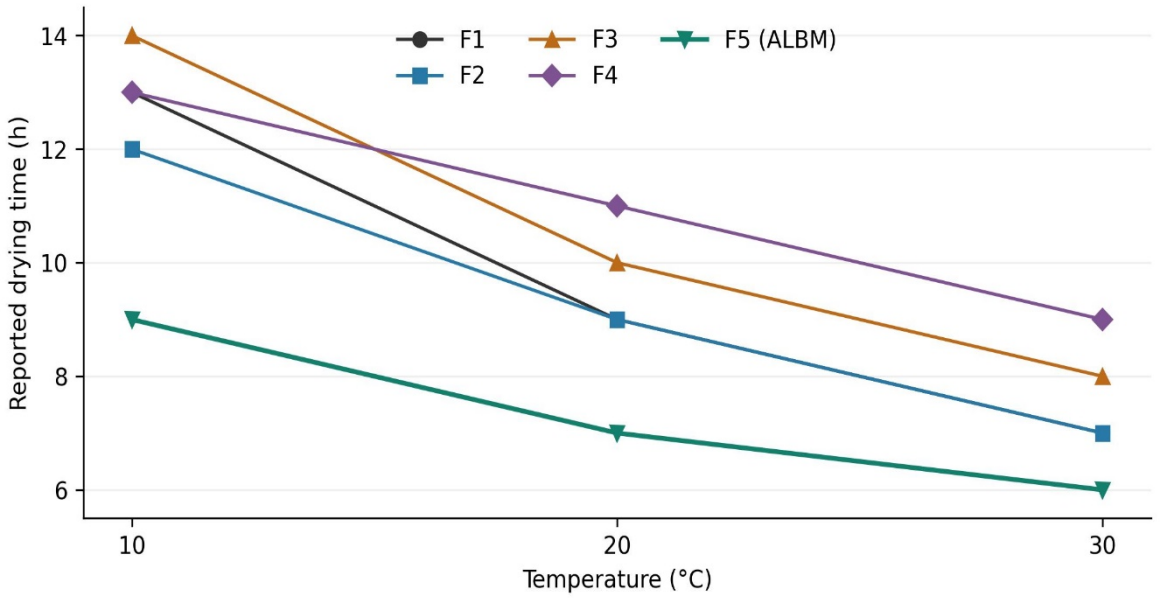


Figure 3. Temperature-dependent drying times for formulations F1–F5

All systems showed decreased drying times with increased temperature. F5 exhibited the shortest drying time in absolute terms, while its relative decrease from 10 to 30°C (33.3 %) was smaller than that of F1-F3. This information proves the existence of a temperature-dependent drying pattern but is not enough for distinguishing between the proposed mechanisms of evaporation, oxidation and through-film curing as well as for kinetic modeling. The difference between F2 and F5 is also not enough for establishing a ZnO-catalyzed curing mechanism without controlled cure data and standardized film thickness.

In the temperature-dependent drying experiments, formulation F5 exhibited drying times of 9, 7, and 6 h at 10, 20, and 30 °C, respectively (Figure 3). A separate determination of drying to degree 3 at 20 ± 2 °C yielded a value of 6 h. Since the equivalence of the experimental endpoints and testing conditions has not been established, these measurements were treated as separate datasets and were not directly compared. The temperature-dependent results consistently demonstrate a reduction in drying time with increasing temperature.. Since there is no information about the experimental conditions for obtaining this data, only the order of drying time for the temperature-resolved series is certain. Consequently, initial drying cannot be identified with mechanical curing or commissioning time.

Water absorption was 0.5 %, 1.5 % and 0.8 % for neat bitumen, unfilled bitumen-alkyd and filled coatings respectively. The addition of mineral filler to bitumen-alkyd resulted in an average reduction of 46.7 % in water absorption compared to the unfilled bitumen-alkyd but the figure was higher than neat bitumen. It means therefore that the performance regarding moisture resistance is better than the modified unfilled bitumen.

The filled category being unspecified, F5, the 0.8 % could not be attributed to ALBM alone. In addition, 24 hours of water absorption represents total mass gain under the exposure condition and cannot be used to assess diffusion resistance or interfacial corrosion protection.

Table 1. Reported ALBM properties and their interpretation

Property	Reported value	Interpretive boundary
Density	0.97 g cm⁻³	Reported material density
Nominal dry-film thickness	90 µm	Not uniform across all tests
Efflux time at 20 ± 2 °C	125 s	Cup and orifice unspecified
Drying to degree 3 at 20 ± 2 °C	6 h	Different from 7 h in the temperature series
Adhesion index	95–98%	Not reconciled with categorical cross-cut scoring
Impact-test drop height	≥50 cm	Load and replicate readings unavailable
Bending parameter	1.5–2 mm	Detailed geometry not reported

The indicated density (0.97 g cm^{-3}), efflux time (125 s) and dry film thickness (90 µm) pertain to the basic coating properties. Still, the efflux time cannot be considered dynamic viscosity as the cup geometry and its orifice diameter are not specified. Furthermore, the film thickness differs from about 100 µm two-layer salt spray test specimen; hence, these datasets cannot be considered as measurements of the same coating setup.

The increase in adhesion index from 80 – 92 % in F1-F4 to 98 % in F5 notwithstanding another source table indicates an inconsistent F3 value; the percentages demonstrate good performance but cannot be considered adhesion strength, as the measured quantity is not force. As well, the advantage of 20 – 25 % due to mechanical activation lacks sufficient support through baseline pairings.

All samples were unchanged in the described 3 % NaCl test, whereas a separate report of salt spray test found localized deterioration of the paint coating of St3 steel at 240 hours, in contrast to serious corrosion of plain steel after 48 hours. Such findings reveal delayed visible deterioration, but without equal times of testing, corrosion rates and inspection criteria, calculation of the efficiency of protection cannot be performed. The reported 80 %, 90 %, and 95 – 98 % values seem to come from different tests, and hence they should not be combined to produce an ALBM corrosion protection value.

There have been several scale up operations, such as 5 L preparation and 100 L batch processing with application on 2 m lengths of 325 mm and 220 mm pipes. Yet, such experiments fail to show batch-to-batch reproducibility, evenness of coating application, or service life in the field. Assuming that a nominal 1000 kg batch would be used, the chosen formulation includes 250 kg of bitumen, 300 kg of alkyd varnish, 300 kg of pyrolysis distillate, 100 kg of microcalcite and 50 kg of ZnO. It is only an approximate material balance, which has not yet been verified in the 3 m^3 reactor.

Table 2. Calculated ingredient requirement and source-price cost for a 1000 kg charge

Ingredient	Charge kg	Source price UZS kg^{-1}	Calculated cost UZS
BND 60/90 bitumen	250	2,700	675,000
Alkyd varnish	300	10,000	3,000,000
Pyrolysis distillate	300	1,800	540,000
Microcalcite	100	800	80,000
ZnO	50	43,000	2,150,000
Total ingredients	1,000	—	6,445,000

The calculated raw-material cost of the developed formulation was 6,445,000 UZS per tonne of prepared coating mixture. Including an assumed additional processing allowance of 50 %, the estimated production cost was 9,667,500 UZS per tonne. These estimates refer to the nominal wet formulation. The composition contains 25 wt.% bitumen and 15 wt.% mineral fillers, corresponding to a combined 40 wt.% of these components before accounting for the non-volatile fraction of the alkyd varnish. Therefore, the previously indicated non-volatile content of 25–28 wt.% was excluded from quantitative interpretation pending verification by gravimetric analysis. The calculation does not represent the cost per tonne of dry coating solids. Despite the promising performance of the developed bitumen–alkyd anticorrosion coating, several limitations of the present study should be acknowledged. The experimental evaluation was primarily based on laboratory-scale physicochemical, mechanical, and corrosion-resistance tests. Although the results demonstrated favorable drying behavior, adhesion characteristics, and delayed visible corrosion of coated steel, the limited availability of replicate measurements and quantitative electrochemical data restricts the statistical assessment of coating performance. Furthermore, differences in drying-test conditions, variations in coating thickness, and uncertainties regarding the non-volatile content require additional experimental verification. Future research will focus on improving the reproducibility and reliability of the experimental results through standardized testing procedures and at least three independent measurements for each investigated property. Particular attention will be given to electrochemical impedance spectroscopy (EIS), quantitative corrosion-rate measurements, and extended salt-spray exposure tests to evaluate the protective efficiency of the coatings. Additional FTIR and morphological analyses will be performed to investigate the interactions between the bitumen–alkyd matrix, ZnO, and microcalcite. Furthermore, optimization of filler dispersion, coating thickness, and processing conditions will be undertaken to improve the mechanical durability and long-term corrosion resistance of the developed formulation. The practical applicability of the coating will be assessed through larger-scale production trials and long-term exposure studies under representative gas-pipeline operating conditions.

Conclusion

From the investigation, F5, with its combination of bitumen, alkyd varnish, pyrolysis distillate, microcalcite and ZnO, was found to be the best formula among those tested. F5 exhibited short drying time, high adhesion index and delay in corrosion damage, which is reported under the stated conditions of exposure, and scale-up tests confirmed that it can be produced at larger scales than the laboratory scale. However, irregularities in the drying, adhesion, non-volatile content and corrosion data, in addition to insufficient replicates, preclude the calculation of a definite protection efficiency or performance of the formulation.

References

1. Liu J., Gong G., Yan C. EIS Study of Corrosion Behaviour of Organic Coating/Dacromet Composite Systems // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50, No. 16–17. – P. 3320–3332.
2. Azizbek K., Sanjar K., Normakhmat Y., Farhod Y., Sadulla S., Azizjon Q., Ra’No T. Scientific Analysis of Brown Coal Flotation Using Surfactants Derived from Industrial Waste // Universum: химия и биология. – 2026. – No. 6. – P. 41–52.

3. Gonçalves G.S., Baldissera A.F., Rodrigues L.F. Jr., Martini E.M. A., Ferreira C.A. Alkyd Coatings Containing Polyanilines for Corrosion Protection of Mild Steel // Synthetic Metals. – 2011. – Vol. 161, No. 3–4. – P. 313–323.
4. Qurbonov A., Kucharov A., Yusupov F. Development of a Technology for Obtaining an Anti-Corrosion Coating for Gas Pipelines // AIP Conference Proceedings. – 2024. – Vol. 3102, No. 1. – Art. 040008.
5. Li J., Ecco L., Fedel M., Ermini V., Delmas G., Pan J. In-Situ AFM and EIS Study of a Solventborne Alkyd Coating with Nanoclay for Corrosion Protection of Carbon Steel // Progress in Organic Coatings. – 2015. – Vol. 87. – P. 179–188.
6. Kucharov A., Xalilov S., Alikulova M., Mamarasulov T., Turayeva K., Imanova G. et al. Scientific Analysis of the Development of New Types of Flotation Reagents Used in Coal Enrichment // EUREKA: Physics and Engineering. – 2025. – No. 2. – P. 32–39.
7. Bethencourt M., Botana F.J., Calvino J.J., Marcos M., Rodríguez-Chacón M.A. Investigation of the Corrosion Resistance Characteristics of Pigments in Alkyd Coatings on Steel // Progress in Organic Coatings. – 2001. – Vol. 43, No. 4. – P. 282–285.
8. Real S.G., Acosta C.O. A., Andrade M.C. The Corrosion Protection of Steel in Sea Water Using Zinc-Rich Alkyd Paints: An Assessment of the Pigment-Content Effect by EIS // Corrosion Science. – 1994. – Vol. 36.
9. Azizjon Q., Kucharov A., Yusupov F., Yodgorov N. Results of Physicochemical Analysis of Composite Bitumen Mastications Developed for Protection of Gas Pipes from Corrosion // European Journal of Technical and Natural Sciences. 20XX P. 8–14. – No. 2. – P. 8–14.
10. Sørensen P.A., Kiil S., Dam-Johansen K., Weinell C.E. Anticorrosive Coatings: A Review // Journal of Coatings Technology and Research. – 2009. – Vol. 6, No. 2. – P. 135–176.
11. Yusupov F.M., Mamanazarov M.M., Kucharov A.A., Saidobbozov S.S. Properties of Spherical Granules Based on Aluminum Oxide // Universum: chemistry and biology. – 2020. – No. 3. – P. 59–63.
12. Rammelt U., Reinhard G., Fedrizzi L. Corrosion Protection Properties of Environmentally Friendly Waterborne Coatings // Progress in Organic Coatings. – 1998. – Vol. 33.
13. Xasilov I.N., Kobilova M.O. Study on the Effectiveness of Composite Coatings Based on Organic Compounds for Protecting Steel Reinforcement from Corrosion // Universum: Technical Sciences. – 2025. – No. 3 (132).

BIOORGANIC CHEMISTRY

Received: 26.08.2026
Accepted: 11.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 547.9+615.322

Comparative evaluation of the antioxidant activity of mixed extracts of Achillea filipendulina and Salvia sclarea by the DPPH radical scavenging assay

Askarov Ibrokhimjon Rakhmonovich
doctor of Chemical Sciences, Professor
Department of Chemistry, Andijan State University, Honored Inventor of Uzbekistan, Chairman of the Academy of Medicine of Uzbekistan
Uzbekistan, Andijan
ORCID:0000-0003-1625-0330
E-mail: tabobat_akademiya@mail.ru

Mamatkulova Surayokhon Abdusamatovna
doctor of Chemical Sciences, Professor
Head of the Department of Chemistry, Fergana State University
Uzbekistan, Fergana
ORCID: 0000-0003-0363-9427
E-mail: s.mamatkulova77@gmail.com

Xojiyeva Komila Ravshanovna
Doctoral Student
Fergana State University
Uzbekistan, Fergana
ORCID: 0009-0005-0931-3569
E-mail: komilaxojiyeva67@gmail.com

Сравнительная оценка антиоксидантной активности смешанных экстрактов Achillea filipendulina и Salvia sclarea методом DPPH

Аскаров Иброхимжон Рахмонович
д-р хим. наук, проф.
кафедры химии, Андижанский государственный университет, Заслуженный изобретатель Узбекистана председатель Медицинская академия Узбекистана
Республика Узбекистан, г. Андижан

Библиографическое описание: Аскаров И.Р., Маматкулова С.А., Ходжиева К.Р. Сравнительная оценка антиоксидантной активности смешанных экстрактов Achillea filipendulina и Salvia sclarea методом DPPH // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23530

For citation: Askarov I.R., Mamatkulova S.A., Xojiyeva K.R. Comparative evaluation of the antioxidant activity of mixed extracts of Achillea filipendulina and Salvia sclarea by the DPPH radical scavenging assay // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23530

Маматкулова Сураёхон Абдусаматовна
д-р хим. наук, проф.
Заведующая кафедрой химии, Ферганский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Фергана

Ходжиева Комила Равшановна
докторант
Ферганский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Фергана

Abstract

Mixed extracts of Achillea filipendulina Lam. and Salvia sclarea L. prepared at ratios of 1:1, 3:1, and 1:3 were evaluated for activity using the DPPH assay. The study examined effects of extraction solvent and plant ratio on antiradical activity. The mixtures were extracted with 96 % ethanol, 70 % ethanol, and water. One gram of plant material was extracted with 25 mL of solvent in an ultrasonic bath for 20 min, filtered through a 0.45 μm syringe filter, and diluted tenfold. Activity was determined spectrophotometrically at 517 nm for 30 min. At 100 μL, the highest activity was observed for the 1:3 mixture extracted with 70 % ethanol, reaching 42.64 %. Values for the 3:1 and 1:1 mixtures were 37.92 % and 34.55 %, respectively. The calculated IC50 value of the most active sample was 119.2 μL. Results demonstrate dependence on solvent composition and plant ratio, with the 1:3 mixture in 70 % ethanol showing the effect.

Аннотация

Проведена сравнительная оценка антирадикальной активности смешанных экстрактов Achillea filipendulina Lam. и Salvia sclarea L. в соотношениях 1:1, 3:1 и 1:3 методом DPPH. Цель исследования заключалась в определении влияния экстрагента и соотношения растительных компонентов на антирадикальную активность. Для экстракции использовали 96 %-ный этанол, 70 %-ный этанол и воду. Один грамм растительного материала экстрагировали 25 мл растворителя в ультразвуковой ванне в течение 20 мин, фильтровали через шприцевой фильтр 0,45 мкм и разбавляли в десять раз. Антирадикальную активность определяли спектрофотометрически при 517 нм в течение 30 мин. При объеме образца 100 мкл максимальная активность установлена для 70 %-ного этанольного экстракта смеси 1:3 и составила 42,64 %. Для смесей 3:1 и 1:1 значения составили соответственно 37,92 и 34,55 %. Расчетное значение IC50 наиболее активного образца составило около 119,2 мкл. Результаты показывают зависимость активности от природы экстрагента и соотношения компонентов. Наиболее эффективным среди исследованных вариантов оказался 70 %-ный этанольный экстракт смеси растений в соотношении 1:3.

Keywords: Achillea filipendulina, Salvia sclarea, DPPH, antioxidant activity, antiradical activity, ethanol extraction, IC50.

Ключевые слова: Achillea filipendulina, Salvia sclarea, DPPH, антиоксидантная активность, антирадикальная активность, этанольный экстракт, IC50.

Introduction

Oxidative processes are closely associated with the formation of reactive species, and plant phenolics are widely investigated as natural radical scavengers. The DPPH assay remains one of the most frequently used spectrophotometric approaches for screening hydrogen- or electron-donating capacity because the reduction of the stable violet DPPH radical can be monitored as a decrease in absorbance [1–3]. Methodological variables, including solvent, reaction time and sample concentration, can substantially influence the measured antioxidant response [3].

Achillea filipendulina L. is a medicinal species rich in phenolic acids, flavonoids and other bioactive metabolites. Recent phytochemical studies confirm substantial variation in its antioxidant activity depending on plant part, morphotype and extraction conditions [4–8]. Salvia sclarea L. also contains antioxidant constituents; recent studies have demonstrated that its biological activity depends strongly on extraction procedure and solvent system [9–11]. These findings make solvent selection particularly important when plant mixtures rather than single species are evaluated.

The objective of the present work was to compare the DPPH radical-scavenging activity of Achillea filipendulina–Salvia sclarea mixtures at 1:1, 3:1 and 1:3 ratios after extraction with water, 70 % ethanol and 96 % ethanol, and to identify the combination showing the most favorable antiradical response under the experimental conditions.

Materials and Methods

A DPPH working solution (7.92 mM) was prepared in ethanol in a 100 mL volumetric flask, protected from light with aluminum foil and kept for 30 min at room temperature. Mixed Achillea filipendulina and Salvia sclarea samples were prepared at 1:1, 3:1 and 1:3 ratios. For each extraction, 1 g of plant sample was treated with 25 mL of 96 % ethanol, 70 % ethanol or water in an ultrasonic bath for 20 min. The extracts were passed through 0.45 μm syringe filters and diluted tenfold before analysis.

For the blank, 3.0 mL DPPH solution and 100 μL ethanol were placed in a 4 mL quartz cuvette. Absorbance was measured at 517 nm with a K7000 spectrophotometer (YOKE, China) every 5 min for 30 min. For test samples, 25, 50, 75 or 100 μL extract was mixed with 3.0 mL DPPH solution, and ethanol was added to a total volume of 3.1 mL. Antiradical activity (ARF, %) was calculated as $ARF = [(A0 - As)/A0] \times 100$, where A0 is the blank absorbance and As is the sample absorbance.

Apparent IC50 values were estimated from the linear relationship between extract volume and ARF measured at 30 min. For a regression $y = mx + b$, the extract volume corresponding to 50 % inhibition was calculated as $IC50 = (50 - b)/m$. Because the tested range did not reach 50 % inhibition, these IC50 values are extrapolated estimates and should be interpreted as comparative indicators rather than directly observed endpoints.

Results and Discussion

All tested extracts reduced DPPH absorbance over the 30 min reaction period, and the magnitude of the response generally increased with extract volume. This concentration- and time-dependent behavior is consistent with the established DPPH mechanism, in which antioxidant molecules donate hydrogen atoms or electrons to the stable radical [1–3]. The clearest separation among the samples was observed at 100 µL after 30 min.

Table 1. DPPH antiradical activity and apparent IC50 of the mixed extracts

Solvent	A. filipendulina:S. sclarea	ARF at 100 µL, 30 min (%)	Apparent IC50 (µL)
96% EtOH	1:1	28.01	174.7
96% EtOH	3:1	20.50	244.1
96% EtOH	1:3	26.47	188.5
70% EtOH	1:1	34.55	143.8
70% EtOH	3:1	37.92	127.6
70% EtOH	1:3	42.64	119.2
Water	1:1	26.56	185.0
Water	3:1	24.06	206.5
Water	1:3	33.21	147.5

The 70 % ethanolic series was the most active group. At 100 µL, ARF reached 34.55 % for the 1:1 mixture, 37.92 % for 3:1 and 42.64 % for 1:3. In comparison, the corresponding 96 % ethanolic extracts produced 28.01, 20.50 and 26.47 %, while the aqueous extracts produced 26.56, 24.06 and 33.21 %, respectively. Thus, the 1:3 mixture in 70 % ethanol exceeded the corresponding 96 % ethanol and water extracts by 16.17 and 9.43 percentage points, respectively.

The regression-derived apparent IC50 values supported the same ranking. The lowest value was obtained for the 1:3 mixture in 70 % ethanol (119.2 µL), followed by the 3:1 70 % ethanolic extract (127.6 µL) and the 1:1 70 % ethanolic extract (143.8 µL). The 3:1 mixture extracted with 96 % ethanol showed the highest estimated IC50 (244.1 µL), indicating the weakest response in this comparison. Importantly, none of the measured samples reached 50 % inhibition within the tested 25–100 µL range; consequently, the IC50 values are extrapolations from highly linear regressions and should be verified experimentally at higher sample volumes or concentrations.

The superior performance of 70 % ethanol is chemically plausible because aqueous ethanol provides intermediate polarity and can extract a broader spectrum of phenolic constituents than highly concentrated ethanol or water alone. A recent solvent-comparison study reported maximal flavonoid recovery and strong DPPH activity around 70 % ethanol in plant matrices [12]. Studies on A. filipendulina likewise show that antioxidant performance varies with solvent and phenolic composition [4–8]. For S. sclarea, different extraction techniques and solvent systems also produce marked differences in DPPH activity and phenolic yield [9–11]. Therefore, the present solvent-dependent pattern is consistent with current international evidence, although direct chemical profiling of the mixed extracts would be required to identify the compounds responsible.

The influence of plant ratio was also solvent-dependent. Within the 70 % ethanol and water series, enrichment with S. sclarea (1:3) produced the highest ARF. However, the 96 % ethanol series did not show the same monotonic ratio effect, indicating that mixture composition and solvent polarity interact. The data therefore do not by themselves prove synergism between the two plants; demonstration of synergy would require comparison with extracts of each individual species at matched concentrations and an appropriate combination-effect model. The present results instead support a narrower conclusion: among the tested mixed systems, the 1:3 mixture extracted with 70 % ethanol showed the strongest DPPH-scavenging response.

Conclusion

Mixed extracts of Achillea filipendulina and Salvia sclarea displayed measurable DPPH radical-scavenging activity that depended on both extraction solvent and plant ratio. The best result within the tested conditions was obtained with the 1:3 mixture extracted with 70 % ethanol, which reached 42.64 % ARF at 100 μL after 30 min and gave the lowest extrapolated IC50 (approximately 119.2 μL). The 70 % ethanolic extracts were consistently more active than the corresponding 96 % ethanolic extracts and, for the most active 1:3 ratio, also outperformed the aqueous extract. These findings identify 70 % ethanol as the most promising of the tested solvents for this herbal combination. Future work should directly measure IC50 within an expanded concentration range and determine total phenolic/flavonoid contents and chromatographic profiles to clarify the chemical basis of the observed activity.

References

1. Blois M.S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical // Nature. – 1958. – Vol. 181. – P. 1199–1200. – DOI: 10.1038/1811199a0.
2. Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity // LWT – Food Science and Technology. – 1995. – Vol. 28, No. 1. – P. 25–30. – DOI: 10.1016/S0023-6438(95)80008-5.
3. Kedare S.B., Singh R.P. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay // Journal of Food Science and Technology. – 2011. – Vol. 48. – P. 412–422. – DOI: 10.1007/s13197-011-0251-1.
4. Afshari M., Rahimmalek M. Variation in essential oil composition, anatomical, and antioxidant characteristics of Achillea filipendulina Lam. as affected by different phenological stages // Journal of Essential Oil Research. – 2021. – Vol. 33, No. 3. – P. 283–298. – DOI: 10.1080/10412905.2021.1885510.
5. Hamedeyazdan S. et al. Bioactivity assays and phytochemical analysis upon Achillea filipendulina, focusing on xanthine oxidase inhibitory and antimalarial properties // Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. – 2023. – DOI: 10.1186/s43088-023-00385-6.
6. Gharibi S., Tabatabaei B.E.S., Saeidi G., Goli S.A.H. Effect of drought stress on total phenolic, lipid peroxidation, and antioxidant activity of Achillea species // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2016. – Vol. 178. – P. 796–809. – DOI: 10.1007/s12010-015-1909-3.

7. Sytar O. et al. Phenolic acid patterns in different plant species of families Asteraceae and Lamiaceae: possible phylogenetic relationships and potential molecular markers // Journal of Chemistry. – 2022. – Art. 9632979. – DOI: 10.1155/2022/9632979.
8. Aminkhani A., Sharifi S., Ekhtiyari S. Achillea filipendulina Lam.: chemical constituents and antimicrobial activities of essential oil of stem, leaf, and flower // Chemistry & Biodiversity. – 2020. – Vol. 17, No. 5. – DOI: 10.1002/cbdv.202000133.
9. Torunoglu E.I., Aytar E.C., Durmaz A. Molecular docking analysis of Salvia sclarea flower extracts evaluated for protein target affinity based on different extraction methods // Food Science & Nutrition. – 2024. – DOI: 10.1002/fsn3.4467.
10. Ma X., Niu Y., Nan S., Zhang W. Effect of Salvia sclarea L. extract on growth performance, antioxidant capacity, and immune function in lambs // Frontiers in Veterinary Science. – 2024. – Vol. 11. – DOI: 10.3389/fvets.2024.1367843.
11. Quradha M.M., Duru M.E., Kucukaydin S. et al. Effectiveness of natural deep eutectic solvents (NADES) in extracting bioactive compounds from Salvia sclarea: HPLC-DAD analysis, antioxidant and enzymes inhibition potential evaluation // ACS Omega. – 2026. – Vol. 11. – P. 33479–33492. – DOI: 10.1021/acsomega.5c11757.
12. Chen S. et al. Solvent effect on phenolics and antioxidant activity of Huangshan Gongju extract // Food and Chemical Toxicology. – 2020. – Vol. 147. – DOI: 10.1016/j.fct.2020.111875.
13. Sancar B. Ç., Binici H.İ., Akhan M. Evaluation of antioxidant activity and phenolic content of medicinal plants extracted by ethanol, methanol, and water // Journal of Oleo Science. – 2026. – Vol. 75, No. 2. – P. 159–168. – DOI: 10.5650/jos.ess25164.
14. Antioxidant, antimicrobial, and anticancer effects of Achillea filipendulina L. against colon cancer // Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. – 2024. – Vol. 14, No. 12. – P. 540–550. – DOI: 10.4103/apjtb.apjtb_515_24.

Received: 18.08.2026
Accepted: 08.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 581.19+615.32

Capparis spinosa L., cultivated in Karakalpakstan: morphological characteristics and quantitative determination of water-soluble B-group vitamins in various plant organs by HPLC

Kalmuratova Shahida Torebaevna
Doctoral candidate in Chemistry, Department of Bioorganic Chemistry
Karakalpakstan Branch of the Academy of Sciences of Uzbekistan
Karakalpak Research Institute of Natural Sciences
Republic of Uzbekistan, Nukus

Berdimbetova Gulsara Yesenovna
candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher
Organic Chemistry Group, Chemistry Laboratory 1
Karakalpakstan Branch of the Academy of Sciences of Uzbekistan
Karakalpak Research Institute of Natural Sciences
Republic of Uzbekistan, Nukus

Pazilbekova Zamira Tanirbergenovna
candidate of Pharmaceutical Sciences, PhD
Associate Professor Tashkent Pharmaceutical Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent
E-mail: shaxyda08@gmail.com

Каперс колючий (Capparis spinosa L.), культивируемый в Каракалпакстане: морфологические характеристики и количественное определение водорастворимых витаминов группы В в различных органах растения методом ВЭЖХ

Калмуратова Шахйда Торебаевна
докторант
химии кафедры Биоорганическая химия
Каракалпакстанский филиал Академии наук Узбекистана
Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Республика Узбекистан, г. Нукус

Библиографическое описание: Калмуратова Ш.Т., Бердимбетова Г.Е., Пазилбекова З.Т. Каперс колючий (Capparis spinosa L.), культивируемый в Каракалпакстане: морфологические характеристики и количественное определение водорастворимых витаминов группы В в различных органах растения методом ВЭЖХ // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23527

For citation: Kalmuratova S.T., Berdimbetova G.Y., Pazilbekova Z.T. Capparis spinosa L., cultivated in Karakalpakstan: morphological characteristics and quantitative determination of water-soluble B-group vitamins in various plant organs by HPLC // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23527

Бердимбетова Гулсара Есеновна
канд. хим. наук
ст. науч. сотр. группы Органическая химия лаборатории Химия
1 Каракалпакстанский филиал Академии наук Узбекистана
Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Республика Узбекистан, г. Нукус

Пазилбекова Замира Танирбергеновна
PhD, канд. фармацевт. наук, доц.
Ташкентский фармацевтический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Abstract

This article investigates the quantitative content of water-soluble B-group vitamins (B1, B2, and B6) in the flowers, buds, aerial vegetative parts, and roots of cultivated Capparis spinosa L. plants in the conditions of Karakalpakstan, using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). Based on chromatographic analysis, the separation efficiency, distribution across various morphological parts of the plant, and relative quantitative levels of the vitamins were determined, with results expressed in mg/100 g. The method was validated for linearity, limits of detection (LOD) and quantification (LOQ), accuracy (recovery), and precision (repeatability and reproducibility) in accordance with ICH Q2(R1) guidelines. Each sample was analysed in triplicate (n = 3); data are presented as mean ± standard deviation (SD), and one-way analysis of variance (ANOVA) was used to compare plant organs. The study results revealed an uneven distribution of vitamins across the plant parts. The highest levels were recorded in the flowers, with vitamin B1 at 39 mg/100 g and vitamin B6 at 393 mg/100 g, indicating high metabolic and biosynthetic activity in the generative organs. The aerial vegetative parts were also notable for their high B-group vitamin content, whereas vitamin levels in the roots were relatively low. The data obtained indicate that the content of water-soluble B-group vitamins in the raw material did not decrease significantly during the cultivation process. The research findings serve as an important scientific and practical basis for utilizing Capparis spinosa L. in the production of pharmaceutical raw materials, biologically active supplements, and promising phytopreparations, while also confirming the need for further study of the plant's biological and pharmacological potential.

Аннотация

В данной статье методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) исследовано количественное содержание водорастворимых витаминов группы В (B_1, B_2 и B_6) в цветках, бутонах, надземной вегетативной части и корнях культивируемого растения Capparis spinosa L. в условиях Каракалпакстана. На основе хроматографического анализа определены эффективность разделения, распределение по морфологическим частям растения и относительные количественные уровни витаминов; результаты выражены в мг/100 г. Методика валидирована по показателям линейности, пределов обнаружения (LOD) и количественного определения (LOQ), правильности (степени извлечения) и прецизионности (сходимости и воспроизводимости) в соответствии с руководствами ICH Q2(R1). Каждый образец анализировался в трёх повторностях (n = 3); данные представлены как среднее ± стандартное отклонение (SD), для сравнения органов растения использован однофакторный

дисперсионный анализ (ANOVA). Результаты выявили неравномерное распределение витаминов по частям растения. Наибольшие уровни зафиксированы в цветках: витамин B_1 — 39 мг/100 г, витамин B_6 — 393 мг/100 г, что указывает на высокую метаболическую и биосинтетическую активность генеративных органов. Надземная вегетативная часть также отличается высоким содержанием витаминов группы В, тогда как в корнях их уровни относительно низкие. Полученные данные свидетельствуют о том, что содержание водорастворимых витаминов группы В в сырье существенно не снижается в процессе культивирования. Результаты исследования служат важной научно-практической основой для использования Capparis spinosa L. в производстве фармацевтического сырья, биологически активных добавок и перспективных фитопрепаратов, а также подтверждают необходимость дальнейшего изучения биологического и фармакологического потенциала этого растения.

Keywords: Capparis spinosa L, caper, water-soluble vitamins, B-group vitamins, high-performance liquid chromatography, medicinal plant.

Ключевые слова: Capparis spinosa L, каперс, водорастворимые витамины, витамины группы В, высокоэффективная жидкостная хроматография, лекарственное растение.

Introduction

Today, biologically active substances derived from natural medicinal plants are becoming increasingly important for maintaining human health and preventing various diseases. Compared to synthetic preparations, plant-derived substances are valued for their gentler effect on the body and fewer side effects. In this context, the in-depth study of the chemical composition of medicinal plants is a pressing scientific issue. Water-soluble vitamins — specifically B-group vitamins — play a crucial role in metabolism, nerve impulse transmission, enzymatic reactions, and energy exchange processes within the body. A deficiency in these vitamins can lead to various metabolic disorders, nervous system diseases, and a weakened immune system.

Capparis spinosa L. (caper) is a plant adapted to arid climates and rich in biologically active substances; it holds a significant place in the flora of Central Asia. In traditional medicine, almost all parts of this plant are used to treat liver, cardiovascular, thyroid, rheumatic, and endocrine disorders. Although scientific literature indicates the presence of flavonoids, phenolic compounds, ascorbic acid, and antioxidants in Capparis spinosa L., the quantitative composition of water-soluble vitamins has not been sufficiently elucidated. In recent years, it has been noted that the polyphenols and flavonoids found in Capparis spinosa L. possess potent antioxidant properties and exhibit high inhibitory activity in assays such as DPPH, FRAP, and ABTS. This antioxidant potential plays a crucial role in protecting against diseases associated with oxidative stress while simultaneously influencing metabolic processes [1].

Research demonstrates that Capparis spinosa extracts help lower blood sugar and improve glucose metabolism in diabetes models; furthermore, clinical trials have shown that a daily dose of 400 mg significantly reduces HbA1c levels [2, 3]. Additionally, the plant extracts possess anti-inflammatory and immunomodulatory properties, exerting a positive effect on supporting the

immune system and modulating inflammatory processes through their flavonoid and phenolic constituents [4]. Thus, scientific studies have confirmed that Capparis spinosa possesses simultaneous antioxidant, antidiabetic, and anti-inflammatory biological activities [4].

Figure 1 illustrates the global natural and introduced distribution range of Capparis spinosa L. It shows that the plant's primary natural range encompasses the Mediterranean basin, Southern Europe, North Africa, the Middle East, the Caucasus, and Central Asia. This distribution confirms that Capparis spinosa L. is a xerophytic species adapted primarily to arid and semi-arid climatic conditions. Instances of its introduction and cultivation in certain regions are also noted.

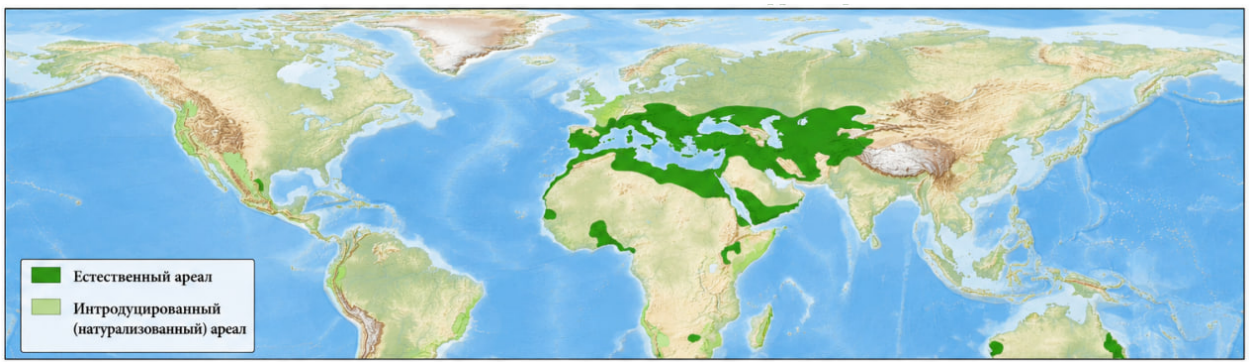


Figure 1. Global natural distribution range of the plant Capparis spinosa L. (POWO, Plants of the World Online, GBIF 2024)

Figure 2 illustrates the distribution of Capparis spinosa L. within the Republic of Karakalpakstan. Research data (2022–2024) indicate that the plant's growth sites are primarily concentrated in the vicinity of Nukus and in the Qanlikol, Khujayli, Beruni, and Chimbay districts. A significant portion of these distribution sites is located in the central and southern parts of the republic, where sandy-saline soils, high temperatures, and low precipitation create relatively favorable ecological conditions for the plant. Distribution sites are comparatively scarce in the northern regions near the Aral Sea; this can be attributed to severe soil salinity, wind erosion (deflation), and the impact of extreme environmental factors. Overall, the data demonstrate that Capparis spinosa L. is well-adapted to the arid and semi-arid landscapes of Karakalpakstan and highlight the existence of promising areas for its cultivation and production as a source of medicinal raw materials. In this context, researchers from the Karakalpakstan Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan and the Karakalpakstan Research Institute of Natural Sciences (Kh.K. Matchanova, R.A. Sharafatdinova, et al.) are conducting scientific work on the domestication of Capparis spinosa L., and a patent (No. IAP 8328) has been obtained for the invention titled «Method for cultivating Capparis spinosa L. on saline soils.»



Figure 2. Distribution range of the Capparis spinosa L. plant in Uzbekistan (Republic of Karakalpakstan)

However, most studies in the literature have focused on antioxidants and phenolic compounds, while quantitative data regarding B-group vitamins have not been sufficiently elucidated. Although some sources note the presence of vitamins in general terms, comparative analyses of the plant's specific morphological parts are virtually non-existent. In this context, the present study serves to fill this gap in scientific knowledge.

The aim of the study is to determine the quantitative content of water-soluble B-group vitamins in the flowers (V1.2), buds (V1.4), aerial vegetative parts (V1.7), and roots (V1.9) of the cultivated Capparis spinosa L. plant using high-performance liquid chromatography (HPLC), with validated methodology and statistical processing of the results.

Materials and methods

Plant material

For the study, the flowers, buds, aerial vegetative parts, and roots of the *Capparis spinosa* L. plant were collected during the growing season. Mechanical impurities were removed from the samples, and they were quickly washed with clean water. The plant parts were dried at a temperature of 25–30 °C in a well-ventilated area protected from direct sunlight. The dried samples were ground to a particle size of 1 mm using a laboratory mill and stored under dry, dark conditions. This step is crucial for preventing the degradation of water-soluble vitamins, as B-group vitamins are sensitive to light and high temperatures [5, 6].

Sample preparation for HPLC

Precisely weighed 1.0 g samples of ground plant material were mixed with 25 ml of pure water. To ensure efficient vitamin extraction, the medium was adjusted to be weakly acidic (pH ≈ 4.0–4.5) using acetic acid [7]. The mixture was stirred on a magnetic stirrer for 30–40 minutes. The extraction process was conducted at a temperature of 40–50 °C, as higher temperatures could lead to the degradation of B-group vitamins [8]. Upon completion of the extraction, the solution was centrifuged at 5000 rpm for 10 minutes. The clear supernatant was collected and filtered through a membrane filter with a pore size of 0.45 µm. This step is crucial for protecting the HPLC column from mechanical particles [9]. The filtered extract was then subjected directly to HPLC analysis.

Derivatization and internal standard. For vitamins B1 and B6, derivatization was not performed; direct UV detection was applied [13]. As an internal standard, p-hydroxybenzoic acid was added to each sample before extraction at a final concentration of 5 mg/mL [15]. Identification of vitamins was based on retention times of standard solutions and confirmed by UV spectral comparison with authentic standards [13, 14].

HPLC conditions

The HPLC method was employed to determine the qualitative and quantitative composition of water-soluble vitamins in various morphological parts of the *Capparis spinosa* L. plant. Chromatographic separation was performed on a reversed-phase C18 column (Poroshell 120 EC-C18, 2.7 μm, 4.6 × 100 mm). A binary system consisting of a 0.5 % acetic acid solution (A) and acetonitrile (B) was selected as the mobile phase, and separation was conducted in gradient mode: 0–3 min — 5 % B; 3–6 min — 15 %; 6–9 min — 25 %; 9–12 min — 35 %; 12–15 min — 25 %; and 15–17 min — 5 %. These gradient conditions ensured the effective separation of the water-soluble vitamins. The mobile phase flow rate was set at 0.6 ml/min. Vitamins were detected using a UV detector at wavelengths of 254, 265, and 285 nm; identification was based on the retention times of standard solutions, while quantitative analysis was performed by comparing peak areas with those of standard samples [13, 14].

Method validation

The HPLC method was validated in accordance with ICH Q2(R1) guidelines [16, 17] for the following parameters: linearity, limits of detection (LOD), limits of quantification (LOQ), accuracy (recovery), and precision (repeatability and reproducibility).

Linearity. Calibration curves were constructed for vitamins B1, B2, and B6 in the concentration range of 0.5–20 μg/mL (B1), 0.4–20 μg/mL (B2), and 0.5–20 μg/mL (B6). The calibration curves were linear with correlation coefficients (R^2) of ≥ 0.993 [13].

LOD and LOQ. LOD and LOQ were calculated based on the standard deviation of the response and the slope of the calibration curve (3.3σ/S and 10σ/S, respectively) [16, 17]. The values obtained were: LOD — 0.06–0.15 μg/mL; LOQ — 0.20–0.50 μg/mL [13].

Accuracy (recovery). Recovery was assessed by spiking samples with known amounts of standard vitamins at three concentration levels. The mean recovery values were 91.5–98.0 % [13].

Precision. Repeatability (intra-day) and reproducibility (inter-day) were evaluated by analysing replicates of the same sample. Relative standard deviation (RSD) values were ≤ 4.7 % for repeatability and ≤ 7.3 % for intermediate precision [13, 14].

Table 1. Validation parameters of the HPLC method for determination of B-group vitamins

Parameter	Value / Range	Source
Linearity range, μg/mL	0.4–20	[13]
R^2	≥ 0.993	[13]
LOD, μg/mL	0.06–0.15	[13]
LOQ, μg/mL	0.20–0.50	[13]
Recovery, %	91.5–98.0	[13]
Repeatability (RSD, %)	≤ 4.7	[13, 14]

Parameter	Value / Range	Source
Reproducibility (RSD, %)	≤ 7.3	[14]

Statistical analysis

Each sample was analysed in triplicate (n = 3). Data are presented as mean ± standard deviation (SD). One-way analysis of variance (ANOVA) was used to compare the content of B-group vitamins across different plant organs. Differences were considered statistically significant at $p < 0.05$ [18].

Results and Discussion

The water-soluble vitamin content of extracts obtained from various morphological parts (flowers, buds, aerial parts, and roots) of cultivated Capparis spinosa L. was analyzed using high-performance liquid chromatography (HPLC). The HPLC chromatograms demonstrate the separation of water-soluble vitamins, the presence of various vitamin groups, and their distribution within the samples.

The intense peaks observed at early retention times are characteristic of B-group vitamins, indicating a particularly high concentration of vitamins B1 and B6. The height and area of the peaks confirm the high content of biologically active substances in the flower extract.

The content of water-soluble vitamins in various morphological parts of the Capparis spinosa L. plant was calculated by comparing the areas of the chromatographic peaks with those of standard solutions. The peak areas for vitamins in each sample were compared against the peak areas of the standards, and relative quantitative values were expressed in mg/100 g. This approach was used to assess the distribution of B-group vitamins across different parts of the plant, and the results were analyzed in relation to morphological characteristics.

As shown in Figure 3, the highest level of Vitamin B1 (39 mg/100 g) was detected in the flowers, indicating that the plant's reproductive organs are metabolically active. Lower levels of this vitamin were found in the buds (24 mg/100 g), the aerial parts (19.4 mg/100 g), and the roots (14.5 mg/100 g). The highest level of Vitamin B6 was recorded in the flowers (393 mg/100 g). This confirms that caper flowers are rich in biologically active substances. Levels of 155 mg/100 g in the aerial part, 88 mg/100 g in the buds, and 65.5 mg/100 g in the root were determined. Although the Vitamin B2 content was relatively low across all samples, the highest value (1.5 mg/100 g) was recorded in the aerial part.

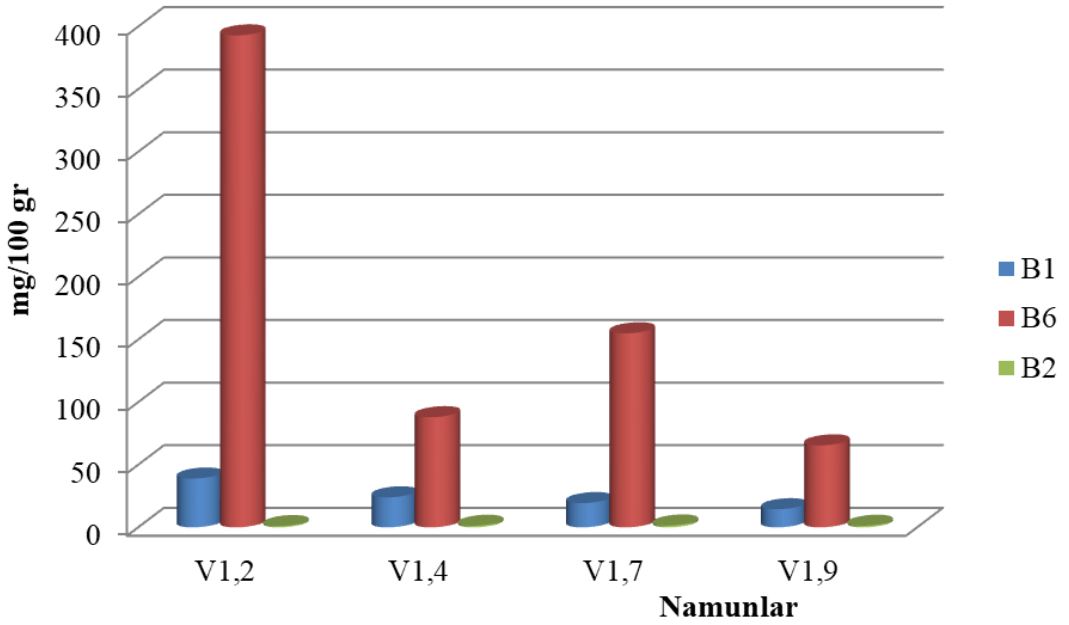


Figure 3. Water-soluble vitamin content of the cultivated Capparis spinosa L. plant

The analysis results obtained using the aforementioned HPLC method demonstrated variations in the content of water-soluble vitamins — specifically vitamins B1, B2, and B6 — across different parts of the Capparis spinosa plant. Existing literature confirms the presence of ascorbic acid and B-group vitamins in C. spinosa, linking them to antioxidant and metabolic activities [2, 3]. Scientific studies verify the presence of flavonoids, alkaloids, saponins, and phenolic compounds in C. spinosa and provide general data on its vitamin content [1, 10, 12]. However, many studies fail to report precise quantitative values for vitamins or do not compare levels across different plant parts. For instance, while research by Tlili et al. documented the levels of ascorbic acid and other antioxidants [2, 3], our findings revealed a notably high vitamin B6 content (393 mg/100 g) in the flower — a specific detail not highlighted in previous studies. Furthermore, existing literature offers limited data on vitamin content in samples from diverse geographical regions; our results, obtained under the conditions of Uzbekistan, help fill this gap [11, 12].

Discussion

The results obtained demonstrated an uneven distribution of water-soluble vitamins across the morphological parts of the Capparis spinosa plant. In particular, the high accumulation of vitamin B6 in the flowers enhances the pharmacological significance of this part of the plant. This phenomenon can be attributed to the more active biosynthetic processes occurring in the generative organs.

Physiological role of B-group vitamins in generative organs. B-group vitamins are essential cofactors in enzymatic reactions involved in energy metabolism, amino acid synthesis, and nucleic acid metabolism. In generative organs (flowers and buds), the demand for these cofactors is significantly higher due to active cell division, pollen formation, and nectar production. Vitamin B6, in particular, is a cofactor for more than 140 enzymatic reactions, including those involved in the biosynthesis of amino acids and neurotransmitters, which may explain its high accumulation in

flowers [5, 8]. Vitamin B1 (thiamine) is required for carbohydrate metabolism and is essential for the energy supply of rapidly growing tissues [5]. Thus, the high content of B-group vitamins in flowers reflects the intense metabolic activity of generative organs.

Our results are consistent with the general trend reported in the literature: generative organs of many medicinal plants accumulate higher levels of water-soluble vitamins compared to vegetative organs [2, 3, 12]. However, direct comparison with published data on Capparis spinosa is limited, as most studies focus on phenolic compounds, flavonoids, and antioxidants rather than B-group vitamins. For example, Tlili et al. [2, 3] reported the content of carotenoids and tocopherols in leaves, buds, and flowers of C. spinosa grown wild in Tunisia, but did not quantify B-group vitamins. The review by Sayed et al. [4] and the updated review [12] provide general information on the nutritional value of capers but lack detailed quantitative data on B-group vitamins across plant organs. Our study thus fills this gap by providing quantitative data for C. spinosa cultivated under the conditions of Karakalpakstan.

Regional climatic conditions, soil composition, and growth stages are key factors influencing vitamin synthesis. The arid and semi-arid climate of Karakalpakstan, characterized by high temperatures, low precipitation, and saline soils, creates specific conditions for plant growth. Under such conditions, plants often accumulate higher levels of osmoprotectants and antioxidants, including water-soluble vitamins, to cope with oxidative and osmotic stress [1, 4]. The high levels of B-group vitamins detected in our samples may reflect an adaptive response of C. spinosa to the extreme environmental conditions of the region. This is consistent with the known role of B-group vitamins in stress tolerance and redox homeostasis [5, 8].

The present study has several limitations. First, the analysis was limited to three B-group vitamins (B1, B2, B6); other water-soluble vitamins (C, PP) and fat-soluble vitamins (A, E) were not determined. Second, the study was conducted on plants collected during a single growing season; seasonal and interannual variability of vitamin content was not assessed. Third, the sample size for each plant organ was limited to three replicates (n = 3), which, while sufficient for statistical analysis, may not fully capture the natural variability of the plant population. Fourth, the identification of vitamins was based on retention times; confirmation by mass spectrometry would further strengthen the reliability of the results. These limitations should be addressed in future studies.

The high content of B-group vitamins, especially vitamin B6, in the flowers and aerial parts of Capparis spinosa L. cultivated in Karakalpakstan indicates that this raw material is promising for the production of biologically active supplements and phytopreparations. The data obtained can be used to justify the optimal harvesting periods and plant parts for pharmaceutical raw material production. However, before practical application, additional studies on safety, toxicity, and optimal dosages are required.

Conclusion

The study results revealed that the flowers and aerial vegetative parts of Capparis spinosa L. are the richest in water-soluble B-group vitamins. Data obtained using the HPLC method provided a scientific basis for the plant's medicinal significance. These findings expand the potential for utilizing Capparis spinosa in the future development of promising phytopreparations and biologically active supplements.

Based on the results obtained, the following practical recommendations can be formulated. First, the flowers and aerial vegetative parts of Capparis spinosa L. should be considered as the preferred raw material for the production of B-group vitamin-rich supplements. Second, the harvesting of flowers and aerial parts should be carried out during the period of maximum vitamin accumulation (growing season), with careful drying at 25–30 °C to prevent vitamin degradation. Third, before industrial application, it is necessary to conduct additional studies on the safety, toxicity, and optimal dosages of the obtained extracts.

The present study was limited to three B-group vitamins (B1, B2, B6) and did not include other water-soluble (C, PP) and fat-soluble (A, E) vitamins. The analysis was performed on plants collected during a single growing season; seasonal and interannual variability was not assessed. The identification of vitamins was based on retention times; confirmation by mass spectrometry is recommended for future studies.

Future research should aim to determine the content of other water-soluble vitamins (C, PP) and fat-soluble vitamins (A, E) in Capparis spinosa, as well as investigate their relationship with antioxidant activity. Additionally, studies on seasonal and interannual variability, as well as the influence of different cultivation conditions on vitamin content, are warranted. Further investigation of the biological and pharmacological potential of this plant, including in vivo studies, is also recommended.

References

1. Naffati A. et al. Unlocking the functional food potential of Capparis spinosa: Optimizing ultrasound extraction, phytochemical analysis, and assessing antioxidative activities //Foods. – 2025. – Т. 14. – №. 10. – P. 1768.
2. Kdimy A. et al. Phytochemistry, Biological Activities, Therapeutic Potential, and Socio-Economic Value of the Caper Bush (Capparis spinosa L.) //Chemistry & Biodiversity. – 2022. – Т. 19. – №. 10. – С. e202200300.
3. Annaz H. et al. Caper (Capparis spinosa L.): an updated review on its phytochemistry, nutritional value, traditional uses, and therapeutic potential //Frontiers in pharmacology. – 2022. – Т. 13. – P. 878749.
4. Sayed, A.A., Abdel-Hameed, E.S., & El-Sharkawy, R. (2023). Bioactive compounds and pharmacological activities of Capparis spinosa: A review. Frontiers in Pharmacology, 14, 1146. DOI: 10.3389/fphar.2023.01146.
5. Galanakis C.M. Functionality of food components and emerging technologies //Foods. – 2021. – Т. 10. – №. 1. – P. 128.
6. Ullah Q., Mohammad A. Vitamins determination by TLC/HPTLC–a mini-review //JPC–Journal of Planar Chromatography–Modern TLC. – 2020. – Т. 33. – №. 5. – С. 429–437.
7. Hashim N.H. et al. Recent trends in the quantification of vitamin B //Malaysian J. Anal. Sci. – 2021. – Т. 25. – С. 466–482.
8. Malik D. et al. Water-soluble vitamins //Textbook of nutritional biochemistry. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. – P. 291–389.

9. Snyder, L.R., Kirkland, J.J., Dolan, J.W. Introduction to Modern Liquid Chromatography. Moscow: Tekhnosfera, 2020. 960 p.
10. Torebaevna K.S., Esenovna B.G., Tanirbergenovna P.Z. Investigation of flavonoid composition in different morphological parts of cultivated caper (capparis spinosa l.) using HPLC // Universum: chemistry and biology. – 2026. – T. 6. – №. 5 (143). –P. 19–25.
11. Tajibayev, G.G., Inagamov, S.Ya. (2023). Investigation of the composition of the dried fruits of the medicinal plant *Capparis spinosa* L. *Universum: Chemistry and Biology*, 3(105).
12. Caper (Capparis spinosa L.): An updated review on its phytochemistry, nutritional value, traditional uses, and therapeutic potential. (2022). Frontiers in Pharmacology, 13, 878749. Available from: pmc.ncbi.nlm.nih.gov.
13. Rakuša Ž. T., Grobin A., Roškar R. A comprehensive approach for the simultaneous analysis of all main water-soluble vitamins in multivitamin preparations by a stability-indicating HPLC-DAD method //Food Chemistry. – 2021. – T. 337. – P. 127768.
14. Moreno, P., & Salvadó, V. (2000). Determination of eight water- and fat-soluble vitamins in multi-vitamin pharmaceutical formulations by HPLC. Journal of Chromatography A, 870(1–2), 207–215. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01050-1.
15. United States Pharmacopeial Convention. Pyridoxine Hydrochloride Monograph // United States Pharmacopeia. USP 43–NF 38. Rockville, MD, 2020.
16. International Conference on Harmonisation. ICH Q2(R1): Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology. Geneva: ICH, 2005.
17. ECA Academy. Validation of Analytical Procedures: ICH Q2(R1) – Summary and Practical Notes. Frankfurt: ECA Academy, 2020.
18. Smeeton N., Spencer N., Sprent P. Statistics for Environmental Biology and Toxicology. Taylor & Francis Group, CRC Press, 2020. – 90 p.

Received: 24.10.2026
Accepted: 30.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 547.9+543.544.5.068.7

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23634

Carbohydrate profile and phenolic markers of Phlomoides isochila determined by HIGH-performance liquid chromatography

Mehmanov Ilhom Yusufjanovich
PhD student
Namangan State University
Uzbekistan, Namangan
Abdullayev Shavkat Vahidivich
doctor of Chemical Sciences, Professor
Namangan State University
Uzbekistan, Namangan
Haydarova Dilrabo Rahimjanovna
candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Namangan State University
Uzbekistan, Namangan
Tojiboyev Bahtiyor Hojiboyevich
senior Lecturer
Namangan State University
Uzbekistan, Namangan

Углеводный профиль и фенольные маркеры Phlomoides isochila, определённые методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Мехманов Илхом Юсуфжанович
аспирант
Наманганский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Наманган
Абдуллаев Шавкат Вахидивич
д-р хим. наук, проф.
Наманганский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Наманган
Хайдарова Дилрабо Рахимжановна
канд. хим. наук, доц.
Наманганский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Наманган

Библиографическое описание: Углеводный профиль и фенольные маркеры Phlomoides isochila, определённые методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Мехманов И.Ю. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23634

For citation: Carbohydrate profile and phenolic markers of Phlomoides isochila determined by HIGH-performance liquid chromatography // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. Mehmanov I.Y. et al. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23634

Тожибоев Бахтиёр Хожибоевич
ст. преп
Наманганский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Наманган

Abstract

This study aimed to characterize soluble carbohydrates and selected phenolic markers in the aerial parts of Phlomoides isochila (Pazij & Vved.) Salmaki (Lamiaceae) using high-performance liquid chromatography. Plant material was collected during flowering in the Pap district of Namangan Region. Carbohydrates were analyzed by HPLC with refractive-index detection on an amino-bonded column using acetonitrile and water (82:18). The ethanolic extract was examined by reversed-phase HPLC with diode-array detection at 254 nm. Sucrose was the dominant quantified carbohydrate (4.944 mg/g), followed by fructose (0.810 mg/g) and glucose (0.173 mg/g). The total concentration of these three compounds, for which chromatographic parameters were available, was 5.927 mg/g. The phenolic profile contained a peak consistent with gallic acid by retention time, giving a calculated concentration of 5.68 mg/g. The tentative ellagic-acid assignment showed a substantial difference in retention time between the sample and the reference standard and therefore requires additional confirmation before quantitative interpretation. These findings provide preliminary analytical information on the phytochemical composition of this species and identify priorities for method validation, compound identification, and further phytochemical investigation.

Аннотация

Целью настоящего исследования являлась характеристика профиля растворимых углеводов и отдельных фенольных маркеров в надземной части растения Phlomoides isochila (Pazij & Vved.) Salmaki (семейство Lamiaceae) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Растительное сырьё собирали в период цветения на территории Папского района Наманганской области Республики Узбекистан. Анализ углеводов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектированием на колонке с привитой аминогруппой с использованием подвижной фазы ацетонитрил–вода в объёмном соотношении 82:18. Этанольный экстракт исследовали методом обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием при длине волны 254 нм.

Установлено, что среди количественно определённых углеводов преобладала сахароза, содержание которой составило 4,944 мг/г. Содержание фруктозы и глюкозы составило 0,810 и 0,173 мг/г соответственно. Суммарное содержание трёх указанных углеводов, для которых имелись хроматографические параметры, составило 5,927 мг/г.

При исследовании фенольного профиля обнаружен хроматографический пик, время удерживания которого соответствовало времени удерживания стандартного образца галловой кислоты. Расчётное содержание данного соединения составило 5,68 мг/г. Предварительная идентификация эллаговой кислоты выявила существенное расхождение между временем удерживания соответствующего пика в исследуемом образце и временем удерживания стандартного вещества. В связи с этим для достоверного количественного определения эллаговой кислоты необходимо дополнительное подтверждение её идентичности.

Полученные результаты представляют предварительные аналитические сведения о фитохимическом составе исследуемого вида и позволяют определить приоритетные направления дальнейших исследований, включая валидацию аналитических методик, подтверждение идентичности отдельных соединений и углублённое изучение фитохимического состава растения.

Keywords: Phlomoides isochila, Lamiaceae, HPLC, carbohydrates, sucrose, gallic acid, ellagic acid.

Ключевые слова: Phlomoides isochila, Lamiaceae, высокоэффективная жидкостная хроматография, углеводы, сахароза, галловая кислота, эллаговая кислота.

Introduction

Following the phylogenetic revision of the tribe Phlomideae, the genus Phlomoides Moench (Lamiaceae) includes species previously assigned to Eremostachys. Thus, Phlomoides isochila (Pazij & Vved.) Salmaki is the accepted combination for Eremostachys isochila Pazij & Vved. [12]. Species of the related genera Phlomis and Eremostachys have been used in traditional medicine for diabetes, gastric ulcers, inflammation, and wound healing [10]. Phytochemical investigations of these plants have focused mainly on iridoids, phenylethanoid glycosides, flavonoids, and essential oils [5, 10]. Phenolic acids (including chlorogenic and ferulic acids), vitamins B3, C, and E, α-glucosidase inhibitory activity, and hepatoprotective effects have been described for the related species Phlomoides tuberosa (syn. Phlomis tuberosa) [3, 7, 9]. Information on soluble carbohydrates and tannin-related constituents of P. isochila remains limited.

Plant tannins are generally classified as hydrolysable tannins (gallotannins and ellagitannins) and condensed tannins (proanthocyanidins) [11]. These compounds can bind proteins and metal ions and exhibit reducing properties [12]. Ellagic acid is the dilactone of hexahydroxydiphenic acid and may form during ellagitannin hydrolysis [6, 13], whereas gallic acid is widely studied for its antioxidant properties [4]. Pharmacopoeial titrimetric and spectrophotometric approaches frequently estimate total tannin content [1, 2], whereas high-performance liquid chromatography permits more selective examination of individual marker compounds.

Sucrose plays a central role in the long-distance transport of carbon in plants [11]. Soluble sugars can be separated by high-performance liquid chromatography with refractive-index detection using amino-bonded stationary phases [8]. The objective of this investigation was to characterize soluble carbohydrates and selected phenolic markers, particularly gallic acid and a tentatively assigned ellagic-acid peak, in the aerial parts of P. isochila.

Materials and methods

The aerial parts of Phlomoides isochila were collected during flowering in April 2024 in the Pap district of Namangan Region, Uzbekistan. Plant material was dried and ground to a particle size of approximately 3–10 mm. Reference standards of fructose, glucose, sucrose, maltose monohydrate, gallic acid, and ellagic acid, high-performance liquid chromatography-grade acetonitrile (Sigma-Aldrich, USA), and deionized water (Millipore Simplicity, France) were used.

Carbohydrate analysis. Carbohydrates were extracted from the plant material, and the extract was passed through a 0.45 μm nylon filter. Analyses were performed using an Agilent 1100 chromatograph equipped with a G1362A refractive-index detector (ChemStation Rev. B.01.03) and a Supelcosil LC-NH2 column (5 μm, 4.6 × 250 mm; Supelco, USA). Isocratic elution was performed with acetonitrile–water (82:18, v/v) at a flow rate of 1.0 mL/min, a column temperature of 35 °C, and an injection volume of 5 μL. Compounds were assigned by comparison with reference standards and the expected elution sequence on the amino-bonded column (fructose < glucose < sucrose < maltose).

Phenolic acid analysis. A 10 g sample of plant material was treated with 50 mL of 70 % ethanol and heated under reflux with stirring for 1 h at 70–80 °C, followed by stirring for 2 h at ambient temperature. The mixture was filtered, and the residue was extracted twice with 25 mL portions of 70 % ethanol. Combined filtrates were brought to 100 mL with 70 % ethanol and centrifuged at 6000–8000 rpm for 20–30 min. The supernatant was analyzed on an Agilent 1200 chromatograph equipped with an autosampler and diode-array detector. An Eclipse XDB-C18 column (5 μm, 4.6 × 250 mm), a flow rate of 0.8 mL/min, a column temperature of 30 °C, a 10 μL injection volume, and detection at 254 nm were used. The mobile phase consisted of phosphate buffer (A) and acetonitrile (B), with the following A:B gradient: 0–5 min, 95:5; 6–12 min, 70:30; 12–13 min, 50:50; and 13–15 min, 95:5. Quantities were estimated by external-standard peak-area calibration and expressed as mg/g of plant material.

Results and discussion

Carbohydrates. The chromatogram (Figure 1) showed a dominant sucrose peak (retention time, 8.370 min; integrated area, 53,804 units). Fructose and glucose peaks appeared at 5.331 and 5.990 min, respectively. The measured concentrations were 4.944 mg/g for sucrose, 0.810 mg/g for fructose, and 0.173 mg/g for glucose. The combined concentration of these three compounds with reported chromatographic parameters was 5.927 mg/g (Table 1). Because the retention time and peak area for maltose were not available, its previously reported value of 0.040 mg/g was not included in the analytically supported sum. The predominance of sucrose is consistent with its recognized role in carbon transport in plants [11].

Table 1. Carbohydrate composition of P. isochila (percentages calculated for three chromatographically characterized components)

Compound	Retention time, min	Peak area, nRIU·s	Content, mg/g	Fraction, %
Fructose	5,331	1899,6	0,810	13,7
Glucose	5,990	404,9	0,173	2,9
Sucrose	8,370	53 804	4,944	83,4
Maltose	—	—	Not confirmed	—
Total			5,927	100,0

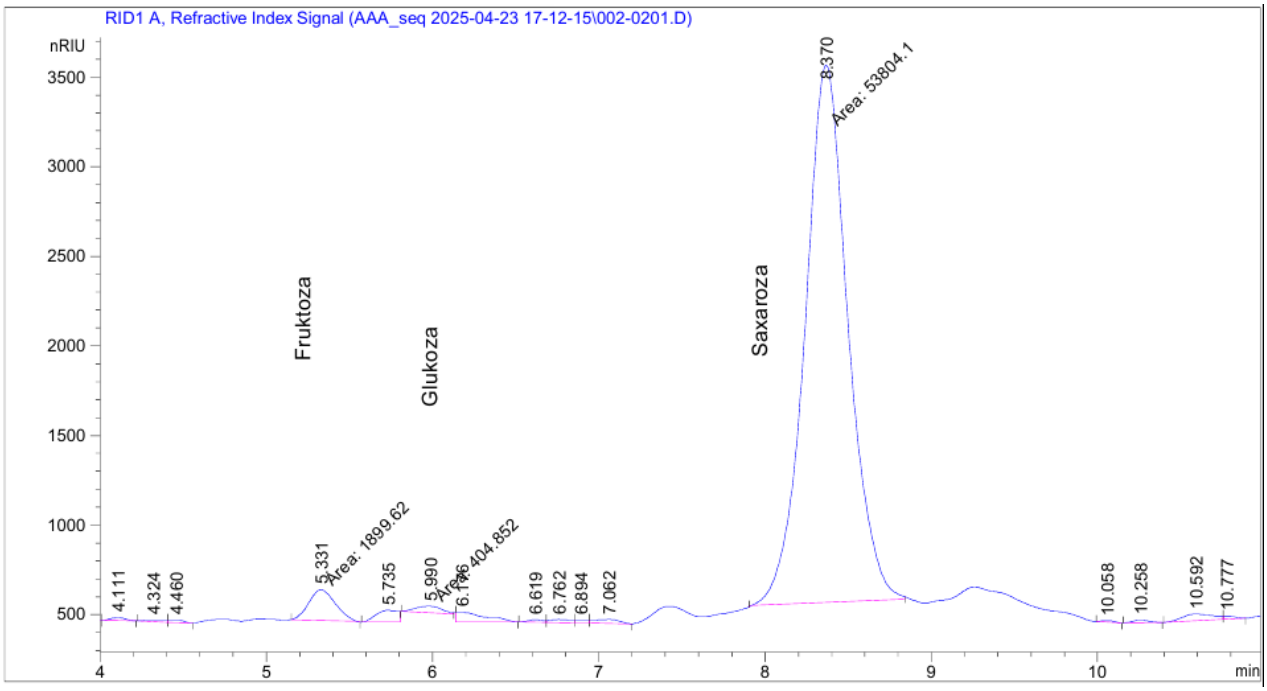


Figure 1. Carbohydrate chromatogram of P. isochila (high-performance liquid chromatography with refractive-index detection; Supelcosil LC-NH2 column): fructose at 5.33 min, glucose at 5.99 min, and sucrose at 8.37 min

Phenolic compounds. A peak with a retention time of 6.789 min was observed in the ethanolic extract, close to that of the gallic acid reference (6.708 min). The calculated concentration was 5.68 mg/g (Table 2). The peak tentatively assigned to ellagic acid occurred at 9.389 min, which differed appreciably from the reference standard at 10.163 min; another signal was observed in the sample at 10.215 min. Therefore, the identity and concentration of ellagic acid cannot be regarded as confirmed on the basis of these observations alone. Additional comparison of ultraviolet spectra, standard addition, and/or liquid chromatography–mass spectrometry is required.

Table 2. Chromatographic comparison of gallic and tentatively assigned ellagic acid in P. isochila at 254 nm

Compound	Reference retention time, min	Sample retention time, min	Sample peak area, mAU·s	Content, mg/g
Gallic acid	6,708	6,789	101,9	5,68
Ellagic acid (tentative)	10,163	9,389	17,0	Not confirmed
Total				—

Note. Identification of ellagic acid from retention time has not been confirmed; its quantitative estimate was excluded from the overall interpretation.

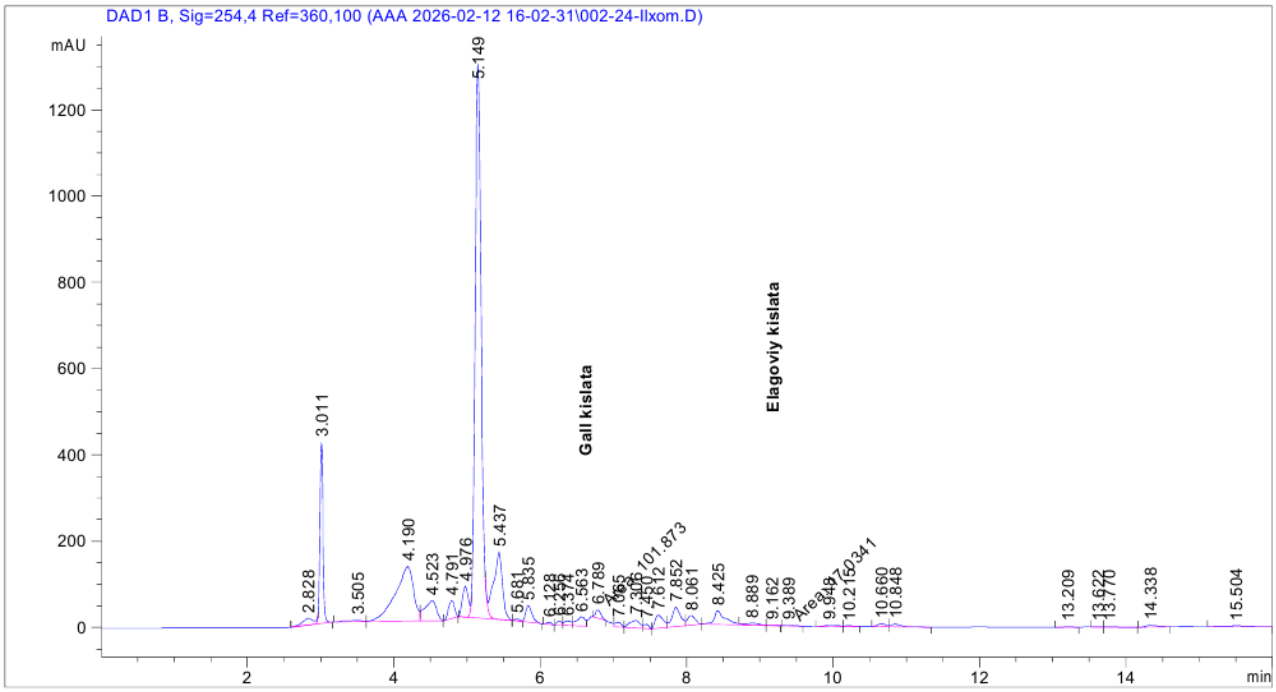


Figure 2. Chromatogram of the ethanolic P. isochila extract at 254 nm obtained by high-performance liquid chromatography with diode-array detection; several peak assignments remain tentative

The chromatographic profile (Figure 2) also contained several unidentified peaks. Accordingly, the identification of individual compounds in the phenolic fraction should be considered preliminary. Further method validation should assess calibration linearity, limits of detection and quantification, repeatability, and recovery during sample preparation.

Conclusion

High-performance liquid chromatography was used to characterize the soluble-carbohydrate profile of aerial parts of Phlomoides isochila. Sucrose was the predominant quantified compound (4.944 mg/g), while fructose and glucose were present at 0.810 and 0.173 mg/g, respectively; the sum of these three analytes was 5.927 mg/g. In the ethanolic extract, a chromatographic signal consistent with gallic acid was observed, corresponding to a calculated concentration of 5.68 mg/g. Unambiguous identification of ellagic acid and quantification of maltose require additional analytical evidence. These findings provide a basis for further phytochemical characterization and the development of a validated analytical approach for this plant material.

References

1. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. 14th ed. General Pharmacopoeial Monograph OFS.1.5.3.0008.18: Determination of tannins in medicinal plant materials and herbal preparations. Moscow; 2018. – Moscow, 2018. (In Russ.).
2. Samylina I.A., Antonova N.P., Rudakova I.P. Studies on the development of a pharmacopoeial method for determining tannins in medicinal plant materials. Farmatsiya. 2009;(6):3–6. (In Russ.).

3. Azhikhanova Z., Duru M.E. Küçükaydın S., et al. Phytochemical profiling and various biological activities of Phlomis tuberosa L // Sci. Rep. – 2025. – DOI: 10.1038/s41598-024-80456-5.
4. Badhani B., Sharma N., Kakkar R. Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 27540–27557.
5. Çalış İ., Başer K.H.C. Çalış İ., Başer K.H.C. Review of studies on Phlomis and Eremostachys species (Lamiaceae) with emphasis on iridoids, phenylethanoid glycosides, and essential oils // Planta Med. – 2021. – Vol. 87, No. 14. – P. 1128–1151. – DOI: 10.1055/a-1527-4238.
6. Evtyugin D.D., Magina S., Evtuguin D.V. Recent advances in the production and applications of ellagic acid and its derivatives. A review // Molecules. – 2020. – Vol. 25, No. 12. – Art. 2745.
7. Güven L., Erturk A., Koca M., Gulcin I. Phenolic compounds of Phlomis tuberosa by LC–MS/MS: determination of antioxidant activity, molecular docking, and enzyme inhibition profiles // ChemistrySelect. – 2023. – Vol. 8, No. 48. – DOI: 10.1002/slct.202303101.
8. Karkacier M., Erbas M., Uslu M.K., Aksu M. Comparison of different extraction and detection methods for sugars using amino-bonded phase HPLC // J. Chromatogr. Sci. – 2003. – Vol. 41, No. 6. – P. 331–333.
9. Kondeva-Burdina M., Shkondrov A., Popov G. et al. In vitro/in vivo hepatoprotective and antioxidant effects of defatted extract and a phenolic fraction obtained from Phlomis tuberosa // Int. J. Mol. Sci. – 2023. – Vol. 24. – Art. 10631. – DOI: 10.3390/ijms241310631.
10. Limem-Ben Amor I., Boubaker J., Ben Sgaier M. et al. Phytochemistry and biological activities of Phlomis species // J. Ethnopharmacol. – 2009. – Vol. 125, No. 2. – P. 183–202.
11. Ruan Y.-L. Sucrose metabolism: gateway to diverse carbon use and sugar signaling // Annu. Rev. Plant Biol. – 2014. – Vol. 65. – P. 33–67.
12. Salmaki Y., Zarre S., Ryding O. et al. Phylogeny of the tribe Phlomideae (Lamioideae: Lamiaceae) with special focus on Eremostachys and Phlomoides: new insights from nuclear and chloroplast sequences // Taxon. – 2012. – Vol. 61, No. 1. – P. 161–179.
13. Santos-Buelga C., Scalbert A. Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health // J. Sci. Food Agric. – 2000. – Vol. 80, No. 7. – P. 1094–1117.

CHEMISTRY OF HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS AND POLYMERS

Received: 25.09.2026
Accepted: 23.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 547.962.95

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23619

Obtaining and physicochemical characterization of a natural sericin–reduced graphene oxide (SS-rGO) nanocomposite

Babadjanova Dono Davronbekovna
PhD Student
Urgench State University named after Abu Rayhan Beruni
Uzbekistan, Urgench
E-mail: yunusbek87ru@gmail.com

Eshchanov Khushnudbek Odilbekovich
PhD
Urgench State University named after Abu Rayhan Beruni
Uzbekistan, Urgench
E-mail: olmos_77@mail.ru

Baltaeva Muhkabbat Matnazarovna
professor
Department of Chemistry, DSc Urgench State University named after Abu Rayhan Beruni
Uzbekistan, Urgench
E-mail: muxabbat.b@urdu.uz

Получение нанокомпозита на основе природного серицина и восстановленного оксида графена (SS-rGO) и исследование его физико-химических свойств

Бабаджанова Доно Давронбековна
докторант
Ургенчский государственный университет имени Аль-Бируни
Республика Узбекистан, г. Ургенч

Библиографическое описание: Бабаджанова Д.Д., Эшчанов Х.О., Балтаева М.М. Получение нанокомпозита на основе природного серицина и восстановленного оксида графена (SS-rGO) и исследование его физико-химических свойств // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23619

For citation: Babadjanova D.D., Eshchanov K.O., Baltaeva M.M. Obtaining and physicochemical characterization of a natural sericin–reduced graphene oxide (SS-rGO) nanocomposite // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23619

Эшчанов Хушнудбек Одилбекович
канд. хим. наук (PhD)
Ургенчский государственный университет имени Аль-Бируни
Республика Узбекистан, г. Ургенч

Балтаева Мухаббат Матназаровна
д-р хим. наук, проф.
кафедры химии, Ургенчский государственный университет имени Аль-Бируни
Республика Узбекистан, г. Ургенч

Abstract

In recent years, the development of environmentally friendly, highly functional, and biodegradable polymer nanocomposites based on renewable natural resources has become an important research area in modern polymer chemistry and materials science. The use of natural protein polymers and carbon nanomaterials makes it possible to obtain materials with improved structural and functional characteristics. In this study, a sericin/reduced graphene oxide (SS-rGO) nanocomposite was synthesized by an alkaline condensation method using sericin, a water-soluble protein extracted from silk fiber waste. The structure and physicochemical properties of the obtained nanocomposite were investigated using attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The ATR-FTIR results showed the presence of interfacial interactions between sericin and graphene oxide, as well as the formation of strong hydrogen bonds between the functional groups of the components. According to the XRD results, an increase in the content of the β-sheet phase of sericin and evidence of partial reduction of graphene oxide were observed during the formation of the nanocomposite. The identified structural changes indicate the formation of a stable interfacial system and confirm the structural stability of the SS-rGO nanocomposite. The obtained results demonstrate the potential of the synthesized material for the development of functional polymer films, humidity sensors, and biomedical materials.

Аннотация

В последние годы разработка экологически чистых высокофункциональных и биоразлагаемых полимерных нанокомпозитов на основе возобновляемого природного сырья стала важным направлением исследований в области современной химии полимеров и материаловедения. Использование природных белковых полимеров и углеродных наноматериалов позволяет получать материалы с улучшенными структурными и функциональными характеристиками. В данной работе методом щелочной конденсации был синтезирован нанокомпозит серицин/восстановленный оксид графена (SS-rGO) на основе серицина — водорастворимого белка, выделенного из отходов шелкового волокна. Структура и физико-химические свойства полученного нанокомпозита были исследованы с использованием инфракрасной спектроскопии с ослабленным полным внутренним отражением (ATR-FTIR) и рентгеновской дифракции (XRD). Результаты ATR-FTIR показали наличие межфазных взаимодействий между серицином и оксидом графена, а также образование прочных водородных связей между функциональными группами компонентов. Согласно результатам XRD, в процессе формирования нанокомпозита наблюдалось увеличение содержания β-складчатой фазы серицина и признаки частичного восстановления

оксида графена. Выявленные структурные изменения свидетельствуют о формировании стабильной межфазной системы и подтверждают структурную стабильность нанокомпозита SS-rGO. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования синтезированного материала для разработки функциональных полимерных пленок, датчиков влажности и биомедицинских материалов.

Keywords: sericin, graphene oxide, reduced graphene oxide, nanocomposite, biomaterial, condensation synthesis.

Ключевые слова: серицин, оксид графена, восстановленный оксид графена, нанокомпозит, биоматериал, конденсационный синтез.

1. Introduction

In recent years, the development of polymer nanocomposites based on renewable natural raw materials—exhibiting eco-friendly, biodegradable, and highly functional properties—has become one of the most relevant fields in materials science and macromolecular chemistry [1,2]. In particular, the production of high-value biomaterials from silk industry by-products is of significant scientific and practical importance from the perspective of implementing «green chemistry» principles and achieving effective waste utilization [2,3]. Sericin protein, derived from silk industry waste, is an eco-friendly, biodegradable, and biocompatible natural biopolymer. The presence of active functional groups such as amine, hydroxyl, and carboxyl groups in the structure of sericin enables its modification with various nanomaterials. However, the relatively low mechanical strength, thermal stability, and water resistance of pure sericin limit its scope of practical applications. To overcome these limitations, the development of nanocomposites based on graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) represents one of the most promising approaches [1,2].

Silk fiber is mainly composed of fibroin and sericin proteins, with sericin accounting for 20–30 % of the total mass of silk fiber [2]. Although sericin extracted during the degumming process in the textile industry was long considered waste, it currently attracts significant interest as a biomaterial due to its high content of amino acids, superior hydrophilicity, antioxidant activity, biocompatibility, and film-forming ability [2,3]. The presence of hydroxyl (–OH), amine ($–NH_2$), and carboxyl (–COOH) groups in the sericin molecule enables it to form intermolecular bonds with various nanomaterials [2].

However, pure sericin-based materials exhibit low mechanical strength, insufficient water resistance, and a tendency to swell rapidly in humid environments. Furthermore, their thermal stability and electrical conductivity are inadequate for modern functional devices. Consequently, extensive research is being conducted on modifying sericin with various inorganic nanofillers [4,5].

Carbon-based nanomaterials, particularly graphene, graphene oxide (GO), and reduced graphene oxide (rGO), represent among the most promising materials for developing polymer nanocomposites due to their two-dimensional crystal lattice, high mechanical strength, large specific surface area, chemical stability, and electrical conductivity [4,6]. The presence of hydroxyl,

epoxy, and carboxyl functional groups in GO enables the formation of strong hydrogen bonds and electrostatic interactions with protein molecules [6]. Consequently, GO is widely used as an effective nanofiller for biomacromolecules.

In recent years, the application of composite materials based on sericin and graphene oxide in humidity sensors, flexible electronics, and biomedical fields has expanded significantly. Lee et al. demonstrated that multilayer films prepared from GO/sericin/multi-walled carbon nanotubes exhibited high sensitivity within a relative humidity range of 11–97 % and represented a promising material for real-time respiration monitoring [1]. The authors emphasized that the hydrophilic nature of sericin, combined with the GO layers, enhances the adsorption of water molecules and significantly reduces the sensor's response time.

Cho et al. discovered that in flexible sensors based on rGO/silk fibroin, the formation of a robust interface between the silk protein and graphene layers significantly increases the elastic modulus of the material and maintains high stability under repeated bending [7]. These results demonstrate that combining graphene-based nanomaterials with silk proteins enhances both mechanical and functional properties.

Jain et al. summarized research on humidity and gas sensors based on silk and its composites, highlighting that the high sensitivity, fast response time, and biocompatibility of sericin- and graphene-based systems make them promising materials for wearable electronics [2]. Furthermore, graphene-based materials are widely applied in bioengineering and regenerative medicine. Das et al. demonstrated that rGO-modified silk biomaterials stimulate cell proliferation and enhance electrical conductivity [3].

An analysis of the existing literature indicates that studies dedicated to the synthesis of sericin–reduced graphene oxide (SS-rGO) nanocomposites via an alkaline condensation method in the presence of ammonium carbonate, as well as the comprehensive investigation of their structural changes using XRD and ATR-FTIR spectroscopy, remain limited. In particular, the transition of the sericin secondary structure into β-sheet phases, the mechanism of interfacial bond formation, and the alterations in the electronic structure of the nanocomposite have not been sufficiently elucidated.

In this context, the objective of this work is to synthesize the SS-rGO nanocomposite based on sericin and graphene oxide via a condensation method, to conduct a comprehensive structural analysis of the obtained material using XRD and ATR-FTIR spectroscopy, and to evaluate the physicochemical properties of the resulting nanocomposite.

2. Materials and Methods

Research Materials. In this study, natural sericin protein was utilized as the biopolymer matrix. Sericin was extracted during the degumming process of silk fibers, purified under laboratory conditions, and dried. The bleached and purified sericin served as the primary polymer component in subsequent experiments. Due to the abundance of hydroxyl (–OH), amine ($–NH_2$), and carboxyl (–COOH) functional groups in its structure, sericin possesses a high capacity to form strong intermolecular interactions with graphene oxide [1–3].

Graphene oxide (GO) dispersion was used as the nanofiller. Graphene oxide is characterized by a large specific surface area, the presence of oxygen-containing functional groups, and its ability to form stable dispersions in aqueous media. These features make it an effective component for the synthesis of protein-based nanocomposites [4,6].

Analytical grade ammonium carbonate ($(NH_4)_2CO_3$) reagent was used to create an alkaline medium during the synthesis process. Distilled water was employed as the reaction medium.

Table 1. Reagents used in the synthesis of SS-rGO nanocomposite

Reagent	Chemical Formula	Function
Sericin	Protein	Biopolymer matrix
Graphene oxide	GO	Nanofiller
Ammonium carbonate	$(NH_4)_2CO_3$	Alkaline agent / pH regulator
Distilled water	H_2O	Solvent

Research Methods

The synthesis of the SS-rGO nanocomposite was carried out using a condensation synthesis method. Initially, 0.1g of sericin protein was dissolved in 10ml of distilled water to prepare a 1 % (w/v) aqueous solution of sericin. Bleached sericin was dissolved in the required amount of distilled water with continuous stirring on a magnetic stirrer until complete dissolution was achieved.

In a separate container, an aqueous dispersion of graphene oxide was prepared. Subsequently, the sericin solution and graphene oxide dispersion were mixed at a 1:0.5 mass ratio. This ratio was selected to ensure a uniform distribution of graphene oxide particles within the sericin matrix and to enhance the structural stability of the nanocomposite [5,6].

The reaction was conducted via the condensation method within a temperature range of 80–100 °C. Since composite formation was performed in an alkaline medium, ammonium carbonate was added to the reaction mixture. The alkaline medium enhances the activation of functional groups on the sericin molecules, facilitating the formation of hydrogen bonds and other intermolecular interactions with graphene oxide [2,4].

Upon completion of the reaction, the resulting composite was cooled to room temperature and dried to a constant weight. The dried sample was then prepared for subsequent physicochemical analyses.

ATR-FTIR Analysis. ATR-FTIR spectroscopy was employed to identify functional groups within the nanocomposite and to evaluate the intermolecular interactions between sericin and graphene oxide. Spectra were recorded in the range of 4000–500 cm^{-1}. Changes in the Amide I, Amide II, and Amide III regions were analyzed in the obtained spectra to assess the mechanism of composite formation [1,3].ATR-IR Fourier spectroscopy analyses were performed on a “FTIR 4600 JASCO” (Japan) spectrophotometer.

X-ray Diffraction Analysis (XRD)X-ray diffraction was utilized to determine the degree of crystallinity and phase composition of the nanocomposite. Based on the XRD diffractograms, the secondary structure of sericin and the degree of reduction of graphene oxide were evaluated [4,7]. Crystallinity degree of the samples were measured by powder x-raydiffraction (XRD, Rigaku, The SmartLab SE, Japan(Khorezm Mamun Akademy lab))

3. Experimental section

The synthesis of the sericin–reduced graphene oxide (SS-rGO) nanocomposite was carried out via a condensation method. First, a 1 % (w/w) aqueous solution was prepared by dissolving 0,1g of purified sericin in 10ml of distilled water using a DLAB MS7-H550-S magnetic stirrer with continuous stirring until a homogeneous solution was obtained. In a separate vessel, an aqueous dispersion of graphene oxide was prepared and added to the sericin solution at a mass ratio of 1:0.5. The mixture was maintained under constant stirring until homogeneity was achieved.

The formation of the nanocomposite was conducted in an alkaline medium, with ammonium carbonate ($(NH_4)_2CO_3$) utilized to maintain alkalinity. The alkaline medium promotes the ionization of functional groups within sericin, enhancing intermolecular interactions with the oxygen-containing groups of graphene oxide.

The reaction proceeded within a temperature range of 80–100 °C. During heating, hydrogen bonding and other non-covalent interactions developed between sericin and graphene oxide, resulting in a three-dimensional nanocomposite structure. Upon reaction completion, the product was cooled to room temperature and dried to a constant mass.

The dried sample was ground and prepared for physicochemical characterization using ATR-FTIR and X-ray diffraction (XRD). These analyses enabled the evaluation of the functional groups, crystallinity, and optical properties of the nanocomposite.

4. Results and Discussion

In this study, the structural and optical properties of the synthesized SS-rGO nanocomposite were investigated using ATR-FTIR and X-ray diffraction (XRD). The obtained experimental results enabled the identification of intermolecular interactions occurring between sericin and graphene oxide, the evaluation of the crystal structure of the composite, and the characterization of alterations in its optical properties.

During composite formation, the amine, hydroxyl, and carboxyl groups of the sericin molecule interact with the oxygen-containing functional groups of graphene oxide. As a result of these interactions, specific changes occur in the molecular structure, secondary structure, and electronic states of the composite. These modifications were elucidated using spectroscopic methods, providing insights into the mechanism of composite formation.

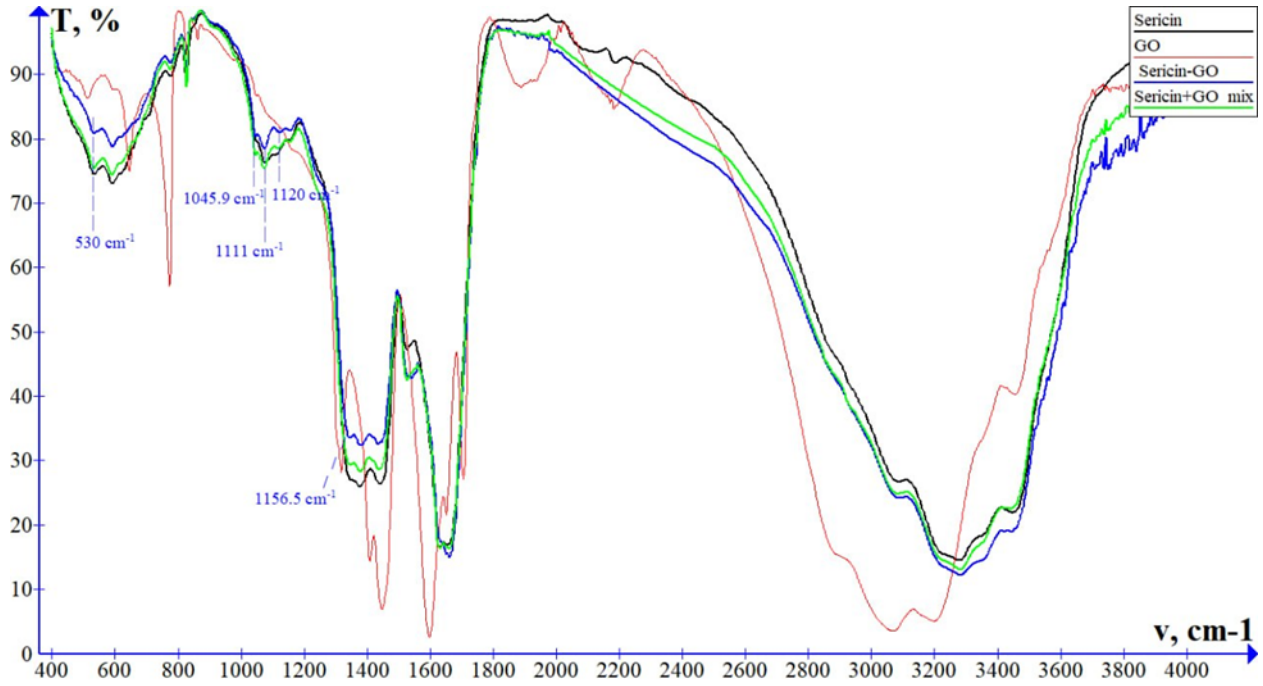


Figure 1. ATR-FTIR analysis of the Sericin-GO sample

ATR-IR Fourier spectroscopy analyses were performed on a “FTIR 4600 JASCO” spectrophotometer and studied in the range of 4000 – 400 cm^{-1} [8].

In the ATR-FTIR analysis of the Sericin-GO sample, a decrease in peak intensity was observed at 1631 cm^{-1}, accompanied by an enhancement of the peak at 1660 cm^{-1} (Figure 1). In proteins, the 1600–1700 cm^{-1} region corresponds to Amide I (C=O stretching) and is highly sensitive to the secondary structure of sericin. The reduction of the peak at 1632 cm^{-1} indicates the disruption of the ordered β-sheet structures of sericin, as the 1615–1635 cm^{-1} region typically corresponds to β-sheet conformations. The intensity enhancement in the 1651.5–1660 cm^{-1} range aligns more closely with the random coil/α-helix region. In other words, the interaction with GO led to a conformational rearrangement in the secondary structure of sericin or its transition into another type of conformation (α-helix/random coil).

In the protein backbone, the 1520–1550 cm^{-1} range (Amide II region) corresponds to N–H bending and C–N stretching vibrations. In the ATR-FTIR analysis of the SS-rGO sample, a decrease in intensity at 1527 cm^{-1} and the appearance of a new peak at 1542 cm^{-1} were observed. This indicates a change in the chemical environment surrounding the –NH groups of sericin (due to bonding with GO functional groups). Furthermore, the slight blue shift of the Amide II peak suggests alterations in the N–H hydrogen bonding and the electron density around the –C–N– bonds.

The enhancement of the peak at 1156 cm^{-1} and the emergence of a new peak at 1120 cm^{-1} correspond to C–O and C–O–C (ether/polysaccharide/alcohol) stretching, as well as C–N vibrations in some instances.

Sericin contains abundant –OH, $–NH_2$, and –COOH groups, while GO possesses numerous –OH, –O–, –COOH, and C–O–C bonds, allowing these functional groups to interact. New hydrogen bonds are formed between the oxygen-containing groups of GO and the –OH/–NH groups of sericin, or ester/ether-type C–O–C and C–O bonds are strengthened.

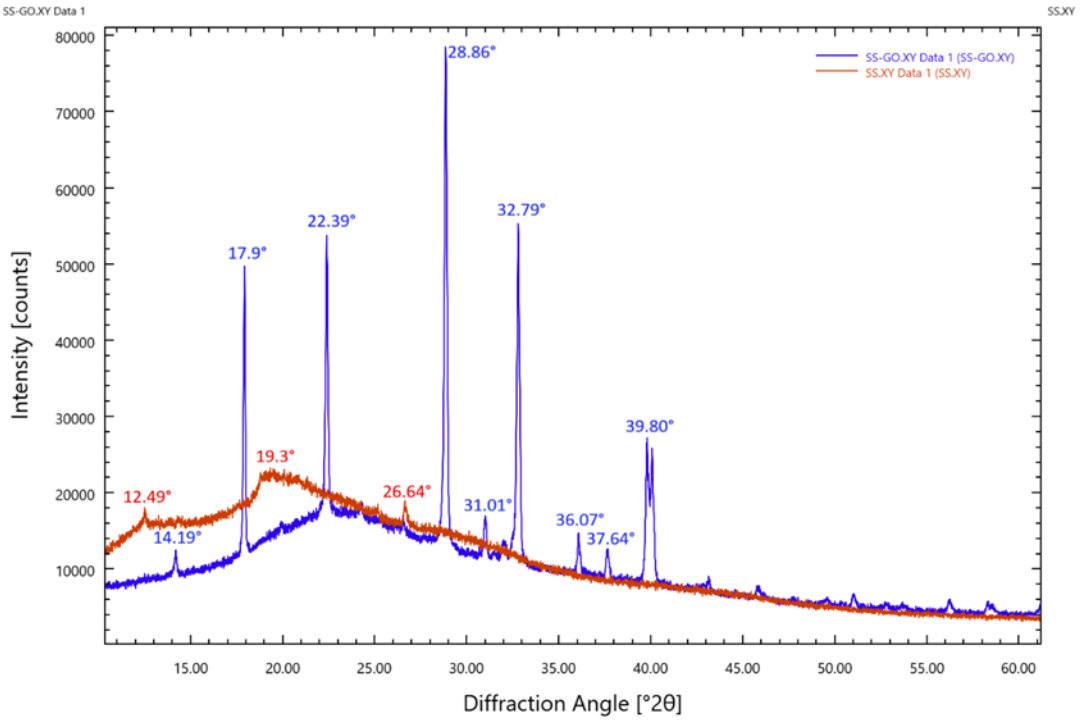


Figure 2. X-ray diffraction (XRD) analysis of the SS-rGO nanocomposite

X-ray diffraction (XRD) analysis of the SS-rGO nanocomposite was performed (Figure 2). The XRD analysis of isolated sericin exhibited a broad, prominent diffraction peak at 2θ≈ 19.3°. This peak is associated with random coil and α -chain conformations, indicating a low content of β-sheet structure and demonstrating that sericin consists primarily of an amorphous phase [7]. The peak at 2θ≈ 26.64° is typically not observed in the XRD spectrum of pure sericin protein. The appearance of this peak is attributed to the denser packing of β-sheet structures in sericin, a phenomenon established to occur mainly as a result of ethanol precipitation and heat drying of sericin [9,10]. The minor peak at 12.49° may indicate partial crystallization of sericin.

The characteristic peak corresponding to GO was not observed in the diffractogram. Typically, GO exhibits a strong (001) reflection at 9°–12°. Here, a smaller peak was detected at 14.19°, which may be associated with the formation of partially reduced GO (rGO) due to interactions with sericin. The emergence of a peak at 17.9° is attributed to the transformation of α -helix or random coil chains into β-sheets. The diffraction peaks at 22.39° and 28.86° correspond to β-sheet crystals (characteristic of the Silk II phase in silk proteins). While sericin is predominantly amorphous, the incorporation of GO induces β-sheet structure formation [12,13]. The peaks at 31°, 32.79°, 36.07°, 37.64°, and 39.80° are associated with new phases or induced crystalline structures within the sericin–GO composite resulting from the enhancement of β-sheet content. Overall, the addition of GO organized the sericin structure, facilitating a transition from an amorphous state to an ordered β-sheet conformation, which consequently increased the degree of crystallinity of the composite.

5. Conclusion

In this study, an SS-rGO nanocomposite material was successfully synthesized via a condensation method using natural sericin protein and graphene oxide. During the synthesis process, a 1 % solution of sericin and a graphene oxide dispersion were mixed at a 1:0.5 mass ratio, and the reaction was carried out in an alkaline medium at 80–100 °C. Ammonium carbonate was utilized to establish the alkaline medium.

The experimental results demonstrated that the selected synthesis conditions were effective in forming a stable composite structure between sericin and graphene oxide. The alkaline medium and heating process enhanced the interactions between the functional groups of the sericin molecules and the oxygen-containing groups of graphene oxide, creating favorable conditions for nanocomposite formation.

The resulting SS-rGO nanocomposite, as a highly functional biopolymer material, holds strong potential for applications in humidity sensors, functional coatings, biosensors, and other advanced composite materials. The findings of this study indicate that modifying sericin-based natural biomaterials with carbon nanomaterials significantly expands their practical application scope.

References

1. Lee C., Cho H., Choi J., Lee C.B., Lee S., Kim D.K., Kim S. Multifunctional and flexible graphene oxide/silk sericin/carbon nanotube thin films on polyimide for real-time humidity sensing // European Polymer Journal. – 2025. – Vol. 225. – Art. 113731. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.113731.
2. Jain S., Vedavyas V., Prajwal R.V., Shaji M., Nath V.G., Angappane S., Achutharao G. Silk and its composites for humidity and gas sensing applications // Frontiers in Chemistry. – 2023. – Vol. 11. – Art. 1141259. – DOI: 10.3389/fchem.2023.1141259.
3. Das J.M., Upadhyay J., Monaghan M.G., Borah R. Reduced graphene oxide-coated silk biomaterials: fabrication, electrical properties and biomedical applications // ACS Applied Bio Materials. – 2024. – Vol. 7, No. 4. – P. 2389–2401. – DOI: 10.1021/acsabm.4c00052.
4. Sett A., Biswas K., Majumder S. et al. Graphene and graphene-based nanocomposites for humidity sensing: recent trends and challenges // IntechOpen. – 2023. – DOI: 10.5772/intechopen.98185.
5. Wang S.L. et al. Silk sericin and its composite materials with antibacterial properties to enhance wound healing: a review // Biomolecules. – 2024. – Vol. 14.
6. Veiga A. et al. Sericin-based biomaterials: extraction, structure, functionalization and biomedical applications // Journal of Materials Chemistry B. – 2024. – DOI: 10.1039/D4TB00386A.
7. Cho H., Lee C., Lee C.B., Lee S., Kim S. Robust, ultrathin and highly sensitive reduced graphene oxide/silk fibroin wearable sensors for physiological sensing // Biomacromolecules. – 2023. – Vol. 24, No. 6. – P. 2606–2617. – DOI: 10.1021/acs.biomac.3c00106.
8. JASCO Corporation, Fourier Transform Infrared Spectrometer FT/IR-4000 and 6000 series // Operation Manual. – 2002.

9. Pattanaik J. et al. Modification of sericin using cyanuric chloride and its application on the textile substrate to impart multifunctional properties // Surface Science and Technology. – 2024. – Vol. 2.
10. Arango M.C. et al. Effect of ethanol post-treatments over sericin scaffolds for tissue engineering applications // Journal of Polymers and the Environment. – 2023. – Vol. 31. – P. 1800–1811.
11. Oh H. et al. Refining hot-water extracted silk sericin by ethanol-induced precipitation // International Journal of Biological Macromolecules. – 2011. – Vol. 48. – P. 32–37.
12. Jayavardhini B. et al. Graphene oxide impregnated sericin/collagen scaffolds–Fabrication and characterization // Materials Letters. – 2022. – Vol. 307.
13. Abdolmaleki A., Mahmoudian M. Use of biomass sericin as matrices in functionalized graphene/sericin nanocomposites for the removal of phenolic compunds // Heliyon. – 2020. – Vol. 6.

Received: 24.09.2026
Accepted: 11.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 678.5+628.3

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23528

Production of a polymer composite using phosphogypsum as a filler

Baybabayeva Dilfuza
master's student
Nizami National Pedagogical University of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Niyozov Khabibullo
senior Lecturer
Department of Chemistry Chirchik State Pedagogical University
Republic of Uzbekistan, Chirchik
E-mail: interpolymer.nxa@gmail.com

Mukhamedov Gafurdjan
doctor of Chemical Sciences, Professor, Rector
of Chirchik State Pedagogical University
Republic of Uzbekistan, Chirchik

Производство полимерного композита с использованием фосфогипса в качестве наполнителя

Байбабаева Дилфуза Баходир кизи
магистрант
Национальный педагогический университет Узбекистана имени Низами
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ниёзов Хабибулло Абдуллаевич
старший преподаватель кафедры химии факультета естественных наук
Чирчикский государственный педагогический университет
Республика Узбекистан, г. Чирчик

Мухамедов Гафурджан Исраилович
д-р хим. наук, проф., ректор
Чирчикский государственный педагогический университет
Республика Узбекистан, г. Чирчик

Библиографическое описание: Байбабаева Д.Б. кизи, Ниёзов Х.А., Мухамедов Г.И. Производство полимерного композита с использованием фосфогипса в качестве наполнителя // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23528

For citation: Baybabayeva D., Niyozov K., Mukhamedov G. Production of a polymer composite using phosphogypsum as a filler // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23528

Abstract

This article describes the processing of phosphogypsum, a large-scale by-product of the chemical fertilizer industry, for the production of a polymer composite material. The study aimed to obtain a composite based on phosphogypsum and to examine its structural characteristics using physicochemical analytical methods. Phosphogypsum was washed with distilled water at 60–70 °C at a solid-to-liquid ratio of 1:3, dried at 105 °C for 4 h to constant mass, ground, and fractionated to obtain a 100–200 μm filler fraction. Sand, phosphogypsum, sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC), and urea-formaldehyde resin (KFS) were combined at a mass ratio of 2:1:1:1 and heat-treated at 105–110 °C. The obtained material was characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The IR spectrum showed absorption bands associated with hydroxyl, amine, carboxylate, C–O–C, and C–H groups. SEM observations at ×160 magnification revealed an aggregate porous structure with particles and agglomerates in the micrometre range. EDS identified C, N, O, Na, Al, Si, P, S, K, Ca, and Fe, with calcium and oxygen among the major detected elements. The results demonstrate the formation of a heterogeneous polymer–mineral composite structure containing phosphogypsum as the principal mineral component.

In the course of the work, optimal conditions for the synthesis of the composite material were selected, and the structural structure of the obtained samples was comprehensively studied using modern physicochemical analysis methods—IR spectroscopy and SEM-EDS (scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy). IR spectroscopy analysis reveals the nature of the base, crystalline hydrate, and formal bonds within the material.

Аннотация

В статье рассматривается переработка фосфогипса — крупнотоннажного побочного продукта химической промышленности — для получения полимерного композиционного материала. Целью работы являлось получение композиции на основе фосфогипса и изучение её структурных характеристик с применением современных физико-химических методов анализа. Исходный фосфогипс промывали дистиллированной водой при температуре 60–70 °C при массовом соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:3, затем сушили при 105 °C в течение 4 ч до постоянной массы, измельчали и разделяли по фракциям. В качестве целевой фракции использовали частицы размером 100–200 мкм. Песок, фосфогипс, натрий-карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) и карбамидоформальдегидную смолу (КФС) смешивали в массовом соотношении 2:1:1:1 и подвергали термообработке при 105–110 °C. Полученный композит исследовали методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). ИК-спектр выявил полосы поглощения, связанные с гидроксильными, аминными, карбоксилатными, C–O–C и C–H группами. СЭМ при увеличении ×160 показала пористо-агрегатную структуру с частицами и агломератами микрометрового размера. ЭДС выявил C, N, O, Na, Al, Si, P, S, K, Ca и Fe, при этом кальций и кислород относятся к основным обнаруженным элементам. Полученные результаты подтверждают формирование неоднородной полимерно-минеральной структуры, в которой фосфогипс выступает основным минеральным компонентом.

В ходе работы были выбраны оптимальные условия синтеза композиционного материала, а структурная структура полученных образцов была всесторонне изучена с использованием современных физико-химических методов анализа — ИК-спектроскопии и СЭМ-ЭДС (сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия). ИК-спектроскопический анализ выявляет природу основания, кристаллогидрата и формальных связей в материале.

Keywords: Phosphogypsum, secondary raw material, ecological problem, composite materials, urea-formaldehyde resin.

Ключевые слова: Фосфогипс, вторичное сырье, экологическая проблема, композиционные материалы, мочевина-формальдегидная смола.

1. Introduction

Phosphogypsum is a secondary raw material formed in the fertilizer industry. Phosphogypsum is not a widely used product in the chemical industry today; it is stored in large open areas and poses a major environmental problem due to the presence of toxic and radioactive elements [6]. The growing demand for agriculture is one of the important factors in the severity of this environmental problem. Nevertheless, there is some potential for using this secondary raw material in construction, waste-water treatment, cultivation, etc. [8] In agriculture, phosphogypsum is commonly used as a feed source due to its high content of phosphorus, calcium, and sulfur. However, there are still some environmental problems associated with the use of this additive [5].

Gypsum-based materials (plaster, tiles, plastering materials, gypsum and similar building materials) are widely used in the field of building materials due to the ease of the production process [3]. At the same time, they possess good physical and mechanical properties [7]. For example, their fire resistance, safety, thermal conductivity, lightness in mass, and other properties are of particular importance. Such substances release less harmful substances into the environment and consume less energy [11].

$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0.5H_2O + 1.5H_2O$

Typically, natural gypsum was used as a thickening agent. In countries with limited sources of natural gypsum, other gypsum-related residues, such as phosphogypsum, were used as an alternative thickener. The most common of the aforementioned residues is phosphogypsum. It amounts to 300 million tons per year worldwide (according to 2024 estimates) [1].

To date, there are no technologies ensuring the economic efficiency of using large volumes of phosphogypsum; therefore, almost the entire volume of the resulting phosphogypsum is sent to open areas for long-term storage. The expansion of secondary phosphogypsum raw materials did not solve the problem of phosphogypsum accumulation and long-term storage [9].

Based on the above research, as well as in order to expand the use of phosphogypsum, a polymer composite material based on phosphogypsum was obtained [4]. First of all, let us dwell separately on the composite materials themselves. Composite materials are materials formed by the volumetric combination of chemically non-different components that do not interact with each other, and the components are separated from each other by a clear boundary [10].

In the process of obtaining interpolymer composite materials based on phosphogypsum, the processes of preparation, mixing, homogenization, molding, and drying of raw materials are of primary importance [2]. Practical processes are one of the main factors determining the final physical and mechanical properties of the composite [3].

2. Materials and methods

2.1.Washing. Phosphogypsum raw material was mixed with distilled water at a solid-to-liquid mass ratio of 1:3 and maintained at 70 °C for 1 h under continuous stirring. After washing, the solid fraction was separated by filtration and subsequently subjected to drying. Establishing a temperature of 60 – 70 °C increases the diffusion coefficient of soluble fluorides and phosphoric acid residues, while corresponding to the zone of anomalous decrease in the solubility of calcium sulfate dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), which minimizes the loss of the base material.

2.2. Drying. After the washing process, a heat treatment stage was applied to drive the high hygroscopic moisture content of the phosphogypsum and the free water molecules bound between the components. The filtered wet phosphogypsum mass was subjected to thermal destruction in a drying cabinet at a temperature of 105 °C for 4 hours until it reached a constant mass. The temperature of 105°C ensures the complete evaporation of only physically and chemically bound adsorption water without affecting the chemically bound crystallization water in the gypsum crystal lattice (the gypsum dihydrate form). Exceeding the temperature of 120–130 °C was not permitted, as this could initiate the $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ transition phase to $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (semi-hydrate or alabaster) and subsequently lead to the reactive regeneration (swelling) of the gypsum in the polymer matrix.

2.3. Grinding and screening. After drying, the phosphogypsum was mechanically ground using a Raymond mill for 25–30 min to break up agglomerates and obtain a more uniform particle-size distribution. The ground material was subsequently subjected to sieve classification. The 100–200 μm fraction was isolated using laboratory sieves, with particles passing through the 200 μm sieve and retained on the 100 μm sieve collected as the target phosphogypsum filler fraction.

2.4. Composite preparation. The composite formulation was prepared using sand, phosphogypsum, sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC), and urea-formaldehyde resin (KFS) in a nominal component proportion of 2:1:1:1. For the experimental batch, 200 g of sand and 100 g of dried, 100–200 μm phosphogypsum were used as the mineral components. Subsequently, 100 mL of Na-CMC solution and 100 mL of KFS were added as the polymeric/binding components. Because the first two components were measured by mass whereas the polymeric components were measured by volume, the 2:1:1:1 designation is reported as the nominal formulation proportion rather than a strict mass ratio. The components were mixed thoroughly until a visually homogeneous mixture was obtained. The prepared mixture was then placed in a drying/heat-treatment oven and maintained at 105–110 °C to promote moisture removal, consolidation of the composite structure, and interaction between the mineral filler and polymeric binder. After heat treatment, the samples were cooled to room temperature and prepared for subsequent physicochemical characterization by IR spectroscopy, SEM, and EDS.

3. Result

3.1. The broad bands observed near 3536.64 and 3376.54 cm^{-1} can be associated mainly with O–H stretching vibrations arising from hydroxyl groups and adsorbed moisture. The band near 1647.28 cm^{-1} can be assigned predominantly to H–O–H bending vibrations of molecular water; contributions from functional groups of the polymeric components may also occur in this region.

The strong absorption around 1031.00 cm^{-1} is consistent with C–O and C–O–C stretching vibrations associated with the polysaccharide-based Na-CMC component and may also overlap with vibrations of the sulfate-containing mineral phase. The bands in the lower-wavenumber region, particularly around 596.99 and 513.09 cm^{-1}, are consistent with sulfate-related vibrations characteristic of calcium sulfate phases. The weak features near 394.46 and 389.64 cm^{-1} are located in the low-frequency lattice-vibration region and may be associated with mineral-phase vibrations.

The bands at approximately 2526.86, 2354.22, and 2139.15 cm^{-1} should be interpreted cautiously because absorption in these regions can arise from overlapping or weak bands and, in some cases, atmospheric CO_2 contributions. Therefore, these peaks are not assigned to a specific chemical bond without additional spectral evidence.

Overall, the FTIR spectrum demonstrates the coexistence of organic polymer-associated functional groups and inorganic phosphogypsum-related vibrations in the obtained composite. The FTIR results, together with the SEM–EDS observations, support the formation of a heterogeneous polymer–mineral composite structure. However, the FTIR spectrum alone is not sufficient to establish the formation of new chemical bonds; such a conclusion would require comparison with spectra of the individual starting components and, preferably, additional structural analysis.

3.2. Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM–EDS). The microstructural morphology and elemental composition of the obtained phosphogypsum-based polymer composite were investigated using a ZEISS EVO 10 scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) system. SEM was used to evaluate surface morphology, particle distribution, agglomeration, interparticle contacts, and pore structure, whereas EDS was used to determine the elemental composition of selected regions of the composite. The ZEISS EVO platform supports integrated SEM imaging and EDS microanalysis for material characterization.

Before analysis, the composite samples were dried and prepared as representative fragments with a relatively flat observation surface. SEM micrographs were recorded at selected magnifications, including ×160, with a scale bar of 100 μm for the presented micrograph.

The SEM image revealed a heterogeneous aggregate–porous morphology consisting of irregular mineral particles, agglomerated regions, and interparticle voids. The morphology can be related to the combined presence of sand and the 100–200 μm phosphogypsum fraction together with the Na-CMC and KFS binder components. The preliminary washing, drying, grinding in a Raymond mill for 25–30 min, and subsequent particle-size classification provided a defined phosphogypsum filler fraction for composite preparation. Local agglomeration remained visible, indicating that the mineral particles were not distributed completely uniformly throughout the polymer-containing phase.

The observed pores and interparticle voids may be associated with particle packing during mixing, moisture removal, and consolidation during heat treatment at 105–110 °C. Thus, the SEM observations indicate a heterogeneous polymer–mineral microstructure. SEM morphology alone does not establish mechanical strength or the formation of specific chemical bonds; such conclusions require complementary mechanical and spectroscopic evidence.

The EDS analysis identified C, N, O, Na, Al, Si, P, S, K, Ca, and Fe in the investigated composite. The normalized elemental composition was: C—43.99 wt.%, N—6.69 wt.%, O—24.62 wt.%, Na—0.32 wt.%, Al—0.17 wt.%, Si—0.15 wt.%, P—1.68 wt.%, S—6.92 wt.%, K—0.30 wt. %, Ca—14.66 wt.%, and Fe—0.50 wt.%, with a total of 100.00 wt.%. The relatively high carbon and nitrogen contents are consistent with the organic polymeric components, particularly Na-CMC and KFS. Calcium, sulfur, phosphorus, and oxygen are consistent with the mineral fraction containing phosphogypsum, while silicon and aluminum can be associated mainly with the mineral components. The simultaneous detection of these elements supports the combined organic–mineral nature of the composite.

The SEM–EDS findings were considered together with the FTIR results to provide complementary information on the morphology, elemental composition, and chemical groups present in the obtained phosphogypsum-based polymer composite.

Sand: phosphogypsum: Na-CMC: KFS were taken in a mass ratio of 2:1:1:1, mixed with each other, and a homogeneous mixture was formed. The resulting homogeneous mixture was baked in a 105 – 110°C furnace to synthesize a composite material. ° At high temperatures, the separation of water molecules disrupts the crystal lattice, forming a denser, anhydrite phase. This process is an endothermic dehydration reaction. Water molecules form coordination bonds around Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions, restoring a stable «crystal lattice.» This process activates crystal growth. Additives such as CFCs and Na-CMC (chemical modifiers or polymer binders) affect the structural formation of the system. In an amorphous structure, atoms are not arranged in an orderly manner over long distances, which reduces the degree of crystallization. In general, these factors directly determine the microstructure (crystalline or amorphous state) of the material and its mechanical properties.

4. Discussion

4.1. IR spectroscopy. The composite material obtained in the study was analyzed using IR spectroscopy. Based on the obtained spectra, the functional groups in the composite material and their interactions were determined. In the 3536.64 cm−1 and 3376.54 cm−1 bands, the presence of -OH and -NH groups belonging to high-frequency electronegative atoms can be observed. Due to the hydroxyl (-OH) groups of this Na-CMC, wide-band absorption occurs in the regions of 3536.64 cm−1 and 3376.54 cm−1. The peaks at 3536.64 cm−1 and 3376.54 cm−1 correspond to asymmetric and symmetric valence vibrations of the residual secondary amine (-NH-) and primary amine (-NH2) groups in the urea residue. Furthermore, the -OH vibrations of the free methylol (-CH2OH) groups in the resin also fell to the same regions of 3536.64 cm−1 and 3376.54 cm−1, leading to a further expansion of the peak. The peak of 1647.28 cm−1 in the spectrum is one of the most important and intense signals. Since Na-CMC is a salt of a weak acid, the electron density is evenly distributed between the two oxygen atoms in the carboxylate ion (-COO−). The absorption peak of 1647.28 cm−1 in the spectrum clearly indicates the asymmetric valence oscillation of the

carboxylate group. The same frequency corresponds to the «Amide» band in the urea-formaldehyde resin. Asymmetric vibrations of the β-1,4-glycoside (C-O-C) bonds forming the main cellulose chain are usually formed in the range of 1030–1050 cm−1, and the obtained value of 1031.00 cm−1 corresponds to this. Also, this 1031.00 cm−1 peak represents the valence vibrations of the C-O bond in the methylol (-CH2OH) groups and in the ether bridges (-CH2-O-CH2-). The peaks of 2526.86 cm−1, 2354.22 cm−1, and 2139.15 cm−1 belong to C-H. The 596.99 cm−1, 513.09 cm−1, 394.46 cm−1 and 389.64 cm−1 peaks in the results indicate the rotational movements of the hydrocarbon skeleton and the rings.

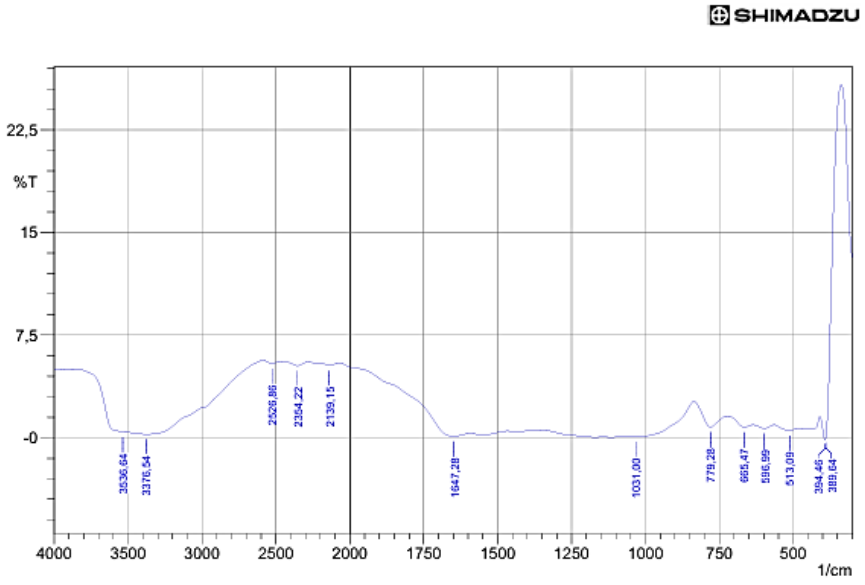
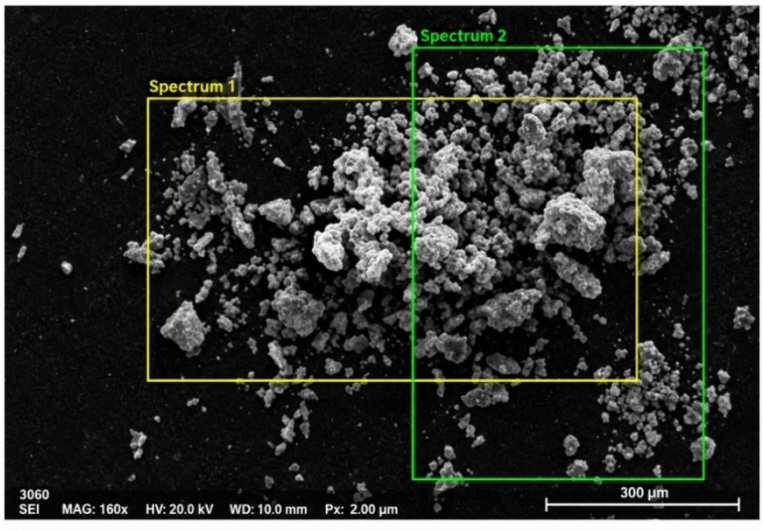


Figure 1. IR spectrum of polymer composite material

4.2. SEM analyz. A SEM analysis of the polymer composite material was performed.



Name	Date	Time	Accelerating Voltage [kV]	Magnification
3060	5/22/2026	11:40:39 AM	20.0 kV	160×

Figure 2. SEM image of a polymer composite material

This SEM image was obtained at a ×160 magnification, allowing for an assessment of the overall microstructural state of the material. The image shows that the particles are distributed and agglomerate. The particles are not in a fine dispersed state, but have merged with each other to form large aggregates. This situation indicates the presence of a strong interphase interaction between the components within the composite. In the image, dark areas represent voids and pores, while bright areas indicate that they are composed of denser particles or mineral phases. The porosity in the structure can have a positive impact on the adsorption and acoustic properties of the material. Based on a scale of 100 μm, the size of particles and agglomerates is determined to be in the range of tens of micrometers.

4.3. EDS analyz. The given figure is an EDS spectrum and shows a qualitative analysis of the elements in the material. The main elements in the spectrum are O, C, Ca, Si, Al, Fe, Na, K, P, and S. One of the most intense peaks in the spectrum belongs to the element Ca (calcium), indicating the presence of a phosphogypsum phase based on calcium compounds, especially $CaSO_4$.

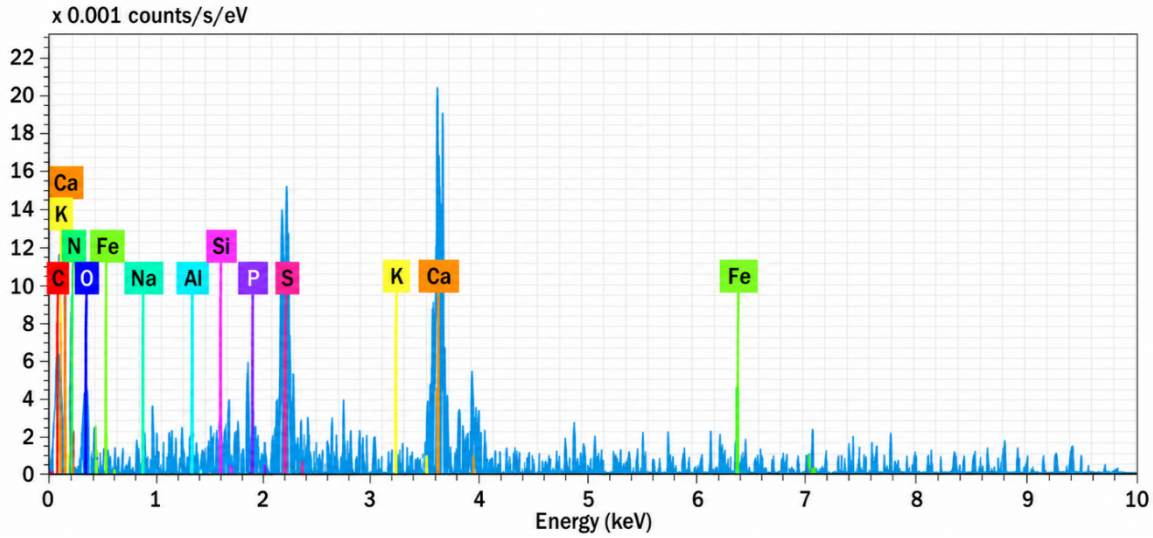


Figure 3. EDS spectrum of the composite and the elemental composition obtained on its basis

Element	At. No.	Net	Mass [%]	Normalized Mass [%]	Atomic [%]	Absolute Error [%] (1 sigma)	Relative Error [%] (1 sigma)
C	6	111	30.92	43.99	57.61	3.84	12.41
N	7	4	4.71	6.69	7.52	3.44	73.17
O	8	43	17.31	24.62	24.21	3.03	17.52
Na	11	4	0.23	0.32	0.22	0.23	104.37
Al	13	3	0.12	0.17	0.10	0.16	139.93
Si	14	4	0.11	0.15	0.09	0.14	129.37
P	15	40	1.18	1.68	0.85	0.37	31.77
S	16	175	4.86	6.92	3.39	1.23	25.37
K	19	7	0.21	0.30	0.12	0.13	60.86
Ca	20	283	10.31	14.66	5.76	2.68	25.97
Fe	26	5	0.35	0.50	0.14	0.27	77.84
		Total	**70.29**	**100.00**	**100.00**		

The high calcium content confirms that phosphogypsum was used as the primary mineral component of the composite. The high intensity of the element O (oxygen) indicates the presence of oxides and sulfate compounds. This is explained by the presence of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, SiO_2, or other oxide mineral phases. The presence of a Si (silicon) peak indicates the presence of quartz or silicate components in the composition. Silicate phases play a crucial role in enhancing the mechanical strength of the composite. The element Al (aluminum) indicates the presence of aluminosilicate minerals or additional mineral impurities.

The element S (sulfur) is associated with sulfate ions in phosphogypsum, forming a calcium sulfate phase together with Ca. This result confirms the presence of phosphogypsum as the main structural component in the material. The detection of Fe (iron) indicates the presence of natural mineral impurities or oxide impurities introduced during the technological process. Iron oxides can affect the color and some physical properties of the material. Elements Na and K belong to alkali metals and can be derived from mineral additives or natural raw materials. These elements influence the chemical activity of the composite and interphase reactions.

5. Conclusion

Sand, phosphogypsum, Na-CMC, and KFS components were taken at a mass ratio of 2:1:1:1, mechanically mixed, and a homogeneous mixture was obtained. The resulting mixture was heat-treated in a furnace at a temperature of 105–110 °C, and a polymer composite material was synthesized. ° During the heat treatment process, physicochemical bonds were formed between the components, forming a durable composite structure.

The microstructure of the obtained composite material was investigated using SEM and EDS methods. The analysis results indicated that the material possesses a porous-aggregate structure. The pores in the structure ensure that the material possesses high adsorption and thermal insulation properties. At the same time, the relatively uniform distribution of sand and phosphogypsum particles within the polymer matrix serves to increase the mechanical strength of the composite.

Author’s revision note: The bracketed fields above must be replaced with the actual experimental values and instrument specifications from the laboratory records before submission. No unverified instrument model or experimental mass has been introduced.

References

1. Anderson N.R. Gypsum aggregate – a viable commercial venture // Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum. – 1988. – P. 329–352.
2. Baybabayeva D., Shomuratova Sh., Niyozov Kh.A. Development of a waste-free technology project based on the integrated use of raw materials // Chemistry and Current Issues in Its Teaching in the Context of Educational Modernization: Achievements, Problems, and Solutions. Proceedings of the Republican Conference.
3. Baybabayeva D.B., Shomuratova Sh., Niyozov Kh.A. Study of the resistance of phosphogypsum-based composite materials to acidic and alkaline environments // Universum: Chemistry and Biology. – 2026. – No. 7 (145) [Электронный ресурс]. – URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/22951 (accessed: 31.10.2026).

4. Design Guide – Road Construction Based on Phosphogypsum and Fly Ash, Disposal Management System for Utilization of Industrial Phosphogypsum and Fly Ash. Project No. LIFE98ENV/FIN/000566. – Finland, 2002.
5. Eshmatov A.M., Komilov K.U., Kurbanova A.Dj., Mukhamedov G.I. Composite materials based on polymer-polymer complexes with dispersed fillers // Academic Research in Educational Sciences. – 2021. – No. 2 (2). – P. 334–341.
6. Gennari R.F., Garcia I., Medina N.H., Silveira M.A.G. Phosphogypsum analysis: total content and extractable element concentrations // Proceedings of the International Nuclear Atlantic Conference (INAC. – 2011. – P. 24–28.
7. Hilton J., Bhandari V. Phosphogypsum in Road Building: A Manual for Engineers, Operators, Decision-makers and Stakeholders. – Bartow, FL: Florida Institute of Phosphate Research and Aleff Group. – 2010.
8. Mukhamedov G.I., Kurbanova A.J. Obtaining and application of porous composite materials // Economy and Society. – 2021. – Pt. 2, No. 2 (81). – P. 59–67.
9. Paige-Green P., Gerber S. An evaluation of the use of by-product phosphogypsum as a pavement material for roads // South African Transport Conference: Action in Transport for the New Millennium. Pretoria, South Africa, 17–20 July 2000. – 2000.
10. Panoev N.Sh. Preparation and properties of refractory silica-organic oligomers based on urea-formaldehyde resin and tetraethoxysilane // Development of Science. – 2024. – Vol. 1, No. 2.
11. Prandi E. Use and valorization of phosphogypsum in road construction and civil engineering // Phosphogypsum: Proceedings of the International Symposium on Phosphogypsum. – 1981. – No. 01–001. – P. 271–278.

Received: 25.09.2026
Accepted: 13.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 541.64:544.726

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23558

Effect of temperature on the synthesis of a cation exchanger based on urea, formaldehyde and tartaric acid

Muminova Shakhnoza Normahamadovna
Ph.D. chem. sciences Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Turaev Khayit Khudaynazarovich
Dr. Chem. sciences, prof., Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Mukumova Gulvar Dzhumaevna
Dr. Chem. sciences Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Kholmurodova Sabohat Almakhmatovna
PhD. tech. sciences
Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Kobilova Malika Kudrat kizi
Doctoral student
Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Urazova Ugiloy Faizullaevna
Master's student, Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Pardaeva Mukhlisa Salievna
Master's student, Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez

Влияние температуры на синтез катионита на основе мочевины, формальдегида и винной кислоты

Муминова Шахноза Нормахамадовна
канд. хим. наук
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез

Библиографическое описание: Влияние температуры на синтез катионита на основе мочевины, формальдегида и винной кислоты // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Муминова Ш.Н. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23558

For citation: Effect of temperature on the synthesis of a cation exchanger based on urea, formaldehyde and tartaric acid // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. Muminova S.N. et al. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23558

Тураев Хайит Худайназарович
д-р хим. наук, проф.
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез
Мукумова Гульвар Джумаевна
д-р хим. наук Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез
Холмуродова Сабохат Алмахматовна
канд. техн. наук
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез
Кобилова Малика Кудрат кизи
докторант
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез
Уразова Угилой Файзуллаевна
магистрант
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез
Пардаева Мухлиса Салиевна
магистрант
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез

Abstract

This research focuses on the synthesis of a new polymeric cation exchanger based on the urea-formaldehyde-tartaric acid (UFT) system, featuring active functional groups containing nitrogen and oxygen. The study comprehensively investigated the influence of polycondensation temperature and duration on the ion-exchange and sorption properties of the resulting cation exchanger. Experimental results established the optimal synthesis conditions for the polymer sorbent: a process temperature of 120°C and a reaction time of 2.5–3 hours. The static exchange capacity (SEC) of the cation exchanger produced under these optimal parameters was determined to be 3.6 mg-eq/g relative to a 0.1 N sodium hydroxide (NaOH) solution. The chemical structure and functional groups of the synthesized polymer material were analyzed in detail using infrared (IR) spectroscopy, and the results fully confirmed the presence of active centers capable of forming coordination bonds with metal ions. Furthermore, the material's high-temperature resistance was investigated using differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (TG) methods, and its thermal stability characteristics were determined. The positive results obtained indicate that this cation exchanger can serve as a highly effective and promising polymer sorbent for purifying industrial wastewater of various toxic heavy metal ions and ensuring environmental stability. It was determined that the production and application of this sorbent represent an optimal approach to removing heavy metals from water.

Аннотация

Аннотация. Данная научно-исследовательская работа посвящена синтезу нового полимерного катионита с активными функциональными группами, содержащими азот и кислород, на основе системы мочевина, формальдегид и винная кислота (МФВ). В ходе

экспериментов всесторонне и глубоко изучено влияние температуры и продолжительности реакции поликонденсации на ионообменные и сорбционные свойства полученного катионита. В результате экспериментальных исследований определены наиболее благоприятные (оптимальные) условия синтеза полимерного сорбента; оптимальная температура процесса составляет 120 °C, а продолжительность реакции – 2,5–3 часа. Установлено, что статическая обменная емкость (СОЕ) катионита, полученного при этих оптимальных параметрах, составляет 3,6 мг-экв/г относительно 0,1 Н раствора гидроксида натрия (NaOH). Химическая структура и функциональные группы в синтезированном полимерном материале детально изучены с помощью инфракрасной спектроскопии, и полученные результаты полностью подтверждают наличие активных центров, способных образовывать координационные связи с ионами металлов. Также была изучена термостойкость материала с использованием методов дифференциального термического анализа и термогравиметрического анализа, а также определены показатели его термической стабильности. Все полученные положительные результаты указывают на то, что этот катионит может быть использован в качестве высокоэффективного и перспективного полимерного сорбента для очистки промышленных сточных вод от различных токсичных ионов тяжелых металлов и обеспечения экологической устойчивости.

Keywords: urea, formaldehyde, tartaric acid, cation exchanger, polymer ligand, sorption, temperature, complex compound, ion-exchange capacity.

Ключевые слова: мочевина, формальдегид, винная кислота, катионит, полимерный лиганд, сорбция, температура, комплексное соединение, ионообменная емкость.

Introduction

Amidst rapid industrialization and technological advancement, minimizing the environmental impact of production processes and effectively managing the resulting waste constitute significant scientific and practical issues. In this context, there is growing interest in sorption technologies that enable the separation of various pollutants from aqueous media and their recovery. Sorbents are among the promising materials used in numerous practical applications, such as the separation and recovery of metal ions, the purification of wastewater from heavy metal ions and organic pollutants, gas capture (including CO_2), and the production of various functional composite materials[1-7]. The pollution of water resources further underscores the ecological urgency of this issue. Water bodies serve as primary recipients of waste generated by industrial enterprises, households, and agricultural activities, playing a significant role in the accumulation and dispersal of various pollutants. In particular, certain toxic substances that enter the aquatic environment can persist in ecosystems and move up through trophic chains to higher levels. Therefore, it is crucial to remove pollutants from water using effective, selective, and environmentally safe methods[2-597]. The efficiency of sorption materials depends directly on their surface properties, pore structure, functional groups, and ability to interact with contaminant components. Compared to traditional ion-exchange materials, the absence of strong chemical bond formation between the solid phase and the component being separated in certain sorption systems can lead to accelerated mass transfer processes and rapid sorption kinetics[3-229]. The potential use of various natural, inorganic,

biopolymer, and synthetic sorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions is being extensively studied. In particular, the cation-exchange properties of a calcium hydrosilicate material derived from technogenic raw materials have been investigated, and the kinetic principles governing the sorption of Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, and Mn^{2+} ions by this material have been determined. These studies demonstrate the possibility of simultaneously processing waste and purifying the water environment from heavy metals by turning man-made waste into functional sorbents[4-155]. Porous carbon materials derived from natural and plant-based raw materials are also considered promising sorbents for the separation of heavy metal ions. For example, activated carbon materials with a high specific surface area (SBET = 980–2100 $m^2 \cdot g^{-1}$, VΣ = 0.45–1.0 $cm^3 \cdot g^{-1}$) have been obtained through chemical activation using orthophosphoric acid. When the sorption properties of such materials regarding Cd^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, and Zn^{2+} ions were investigated, it was found that they exhibit high sorption activity toward certain metal ions[5-56]. These results demonstrate that the efficiency of metal ion separation by sorbents can be enhanced through the targeted modification of raw material composition, surface morphology, and functional groups. The use of materials of biological origin for the sorption of metal ions is also attracting significant scientific interest. For instance, a chitin-glucan complex has been isolated from *Aspergillus niger* biomass waste—generated during the microbiological synthesis of citric acid—and its metal-ion-adsorbing properties have been investigated. This biopolymer material exhibited high sorption activity toward certain metal ions. The study established the sorption sequence $Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$, indicating that the interaction of these metal ions with the sorbent's functional groups depends on their nature and chemical properties[6-787]. Sorbents based on synthetic and chemically modified biopolymers enable high selectivity toward metal ions. In particular, the sorption properties of a cation exchanger based on cross-linked sulfoethylated chitosan have been investigated regarding the uptake of Cu^{2+}, Ag^{+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, and Mg^{2+} ions from solutions containing them either individually or in combination. Mathematical analysis of sorption isotherms revealed that the cation exchanger exhibits a high affinity for Cu^{2+} and Ag^{+} ions. The fact that the sorption process is well described by the Redlich–Peterson model in the presence of co-existing metal ions indicates that the sorbent surface is energetically heterogeneous [7-39]. Among natural mineral materials, montmorillonite clays are also distinguished by their ability to sorb metal ions. The sorption properties of samples obtained from montmorillonite clay deposits in the Belgorod region regarding Cu^{2+}, Fe^{3+}, and Cr^{3+} ions were investigated, and their chemical and mineralogical composition, colloidal-chemical properties, and sorption activity were comprehensively evaluated. The results demonstrated the potential for using these mineral materials in water treatment, particularly in fine purification processes[8-381].

The studies mentioned above indicate that the efficiency of heavy metal ion sorption depends directly not only on the porosity and specific surface area of the sorbent but also on the nature of the functional groups present in its composition, the donor atoms, and the interactions formed with the metal ions. There fore, the synthesis of polymer materials containing nitrogen- and oxygen-bearing functional groups, along with the study of their sorption and complex-forming properties with respect to metal ions, represents a promising area of research[9-252].

Materials and methods

In this study, a cation exchanger was synthesized using urea, formaldehyde, and tartaric acid. The uptake of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) metal ions by the obtained samples was determined via static exchange capacity. Thermal analysis of the obtained samples was carried out using a DTG-60 thermal analyzer manufactured by Shimadzu[10-5].

Synthesis of a cation exchanger based on urea, formaldehyde, and tartaric acid. A mixture of 2.52 g (0.02 mol) of melamine and 4.5 g (0.03 mol) of tartaric acid was melted at a temperature of 170°C. The temperature of the melt was lowered to 100°C; 5 ml (0.06 mol) of formaldehyde solution and 5 ml of NH_4OH solution were added dropwise, and the mixture was heated until a viscous mass formed. The product was placed in a porcelain mortar and dried in a drying oven at 100°C for 24 hours. The analysis results of the dried sorbent were evaluated.

Results and Discussion

An optimal temperature of 125°C was established for the UFT cation exchanger reaction, with a reaction duration of 2.5–3 hours; the static exchange capacity of the cation exchanger for a 0.1 N sodium hydroxide solution was determined to be 3.6 mg-eq/g.

Table 1. Dependence of the ion exchanger's sorption properties on the reagent ratio

Molar ratio of urea, formaldehyde, and tartaric acid	Reaction yield, %	Static exchange capacity, mg-eq/g, 0.1 N solutions:		
		Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
2:5:0,5	89	4,03	5,32	5,15
2:5:1,0	90	6,80	6,0	6,40
2:5:1,5	88	4,55	4,65	4,54

The synthesized cation exchanger demonstrated good ion-exchange properties toward metal ions, which can be attributed to the presence of nitrogen- and oxygen-containing functional groups in its polymer matrix. These results indicate that the obtained material has potential for the selective sorption and removal of metal ions from aqueous solutions.

Table 2. Effect of temperature and time on the polycondensation process during the formation of a cation exchanger based on urea, formaldehyde, and tartaric acid

№	Reaction temperature, t,°C	Reaction time, τ, hours	Specific volume of a cation exchanger s wollen in water in the H+ form, ml/g	SEC, in mg-eq/g of 0.1 N NaOH solution
1	95	5-6,5	1,4	2,5
2	110	4,5-5	1,2	2,9
3	125	2,5-3	0,9	3,6
4	130	1,5-2	0,6	3,1

A high-performance cation exchanger was obtained from urea, formaldehyde, and tartaric acid. Experiments were conducted using various initial mass ratios, and a sorbent with the highest static exchange capacity was synthesized using a (urea:formaldehyde:tartaric acid) ratio of 2:5:1 (table 1).

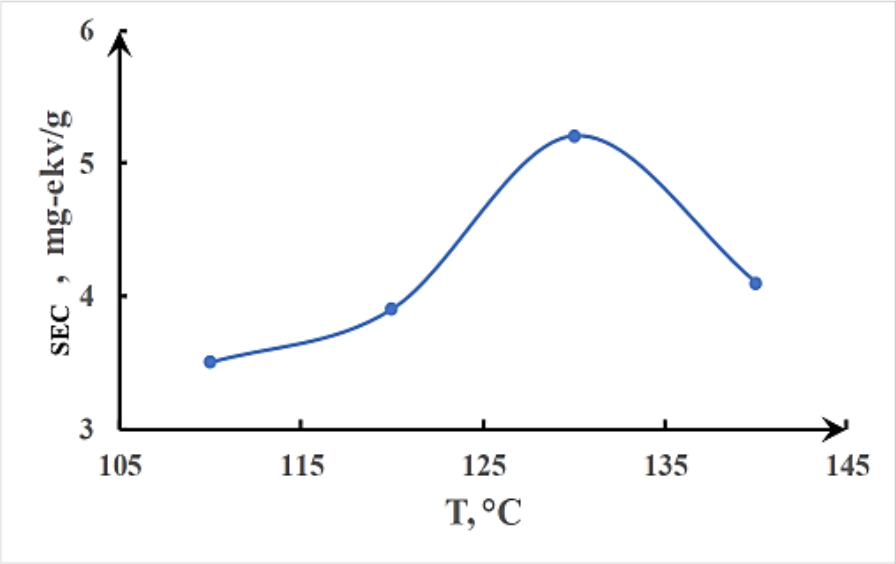


Figure 1. Graph showing the temperature dependence of the formation of a cation exchanger based on urea, formaldehyde, and tartaric acid

Table 3. FTIR spectroscopic analysis of the cation exchanger based on urea, formaldehyde, and tartaric acid

Classifications	UFT	UFT +Cu(II)	UFT +Zn(II)	UFT +Ni(II)	sm^{-1}
ν(OH)	3128,42	542,70	552,76	551,33	
ν(NH)	3055,95	3095,93	3065,96	3067,81	
ν(C=O)					
δ(NH)	1568,20	1560,00	1538,20	1549,93	
$\nu_{as}(-COO^-)$	1725,93	1765,11	1745,94	1738,83	
ν_{as}(-C-O-C-)	1176,01	1188,11	1182,,50	1196,91	

The FTIR analysis confirmed the presence of characteristic hydroxyl, amino, carbonyl, and carboxylate functional groups in the synthesized cation exchanger. The shifts in the characteristic absorption bands after interaction with Cu(II), Zn(II), and Ni(II) ions indicate the involvement of oxygen- and nitrogen-containing functional groups in metal-ion binding. Thus, the FTIR results confirm the formation of coordination interactions between the functional groups of the polymer matrix and the investigated metal ions.

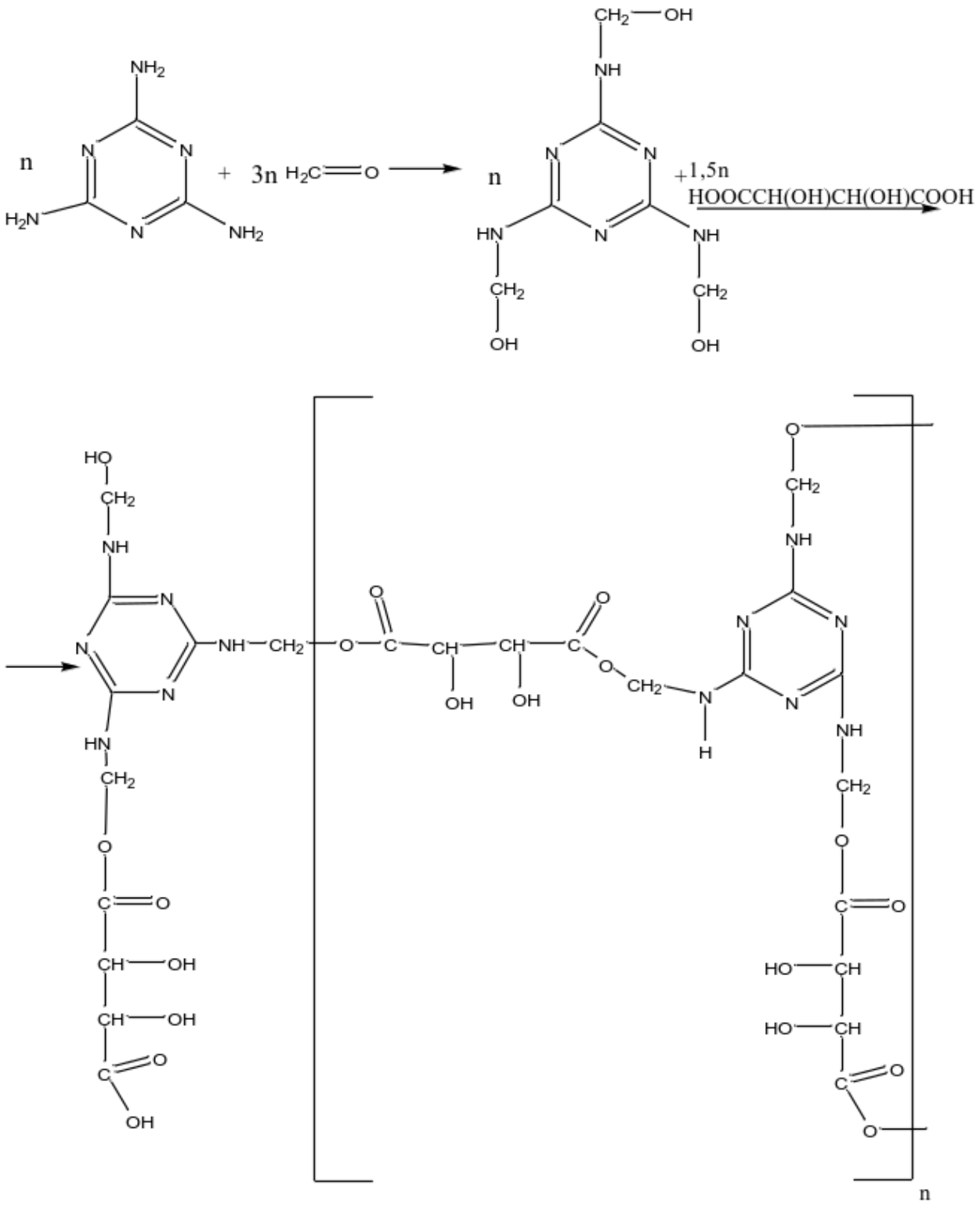


Figure 2. Synthesis of chelating cation exchangers based on urea, formaldehyde, and tartaric acid

The following conclusion can be drawn from the analysis of the differential thermal analysis and thermogravimetric curves obtained for the cation exchanger based on urea, formaldehyde, and tartaric acid.

Thermal gravimetric analysis revealed decomposition occurring in three stages; the first stage took place within the 25–120°C range.

We attribute the mass loss during this stage primarily to the release of physically adsorbed moisture and surface-bound water present in the sorbent. The desorption of water from the sorbent also contributes to this process, owing to the material's porous structure.

The third stage of mass loss occurred within the temperature range of 200–300°C. The most significant portion of the mass reduction is observed in this interval. This may be attributed to the thermal decomposition of organic structures, chain scission, and the detachment of certain functional groups within the urea-formaldehyde-tartaric acid-based polymer sorbent. Sharp changes in the DTA curve also indicate that thermal processes are proceeding rapidly at these temperatures.

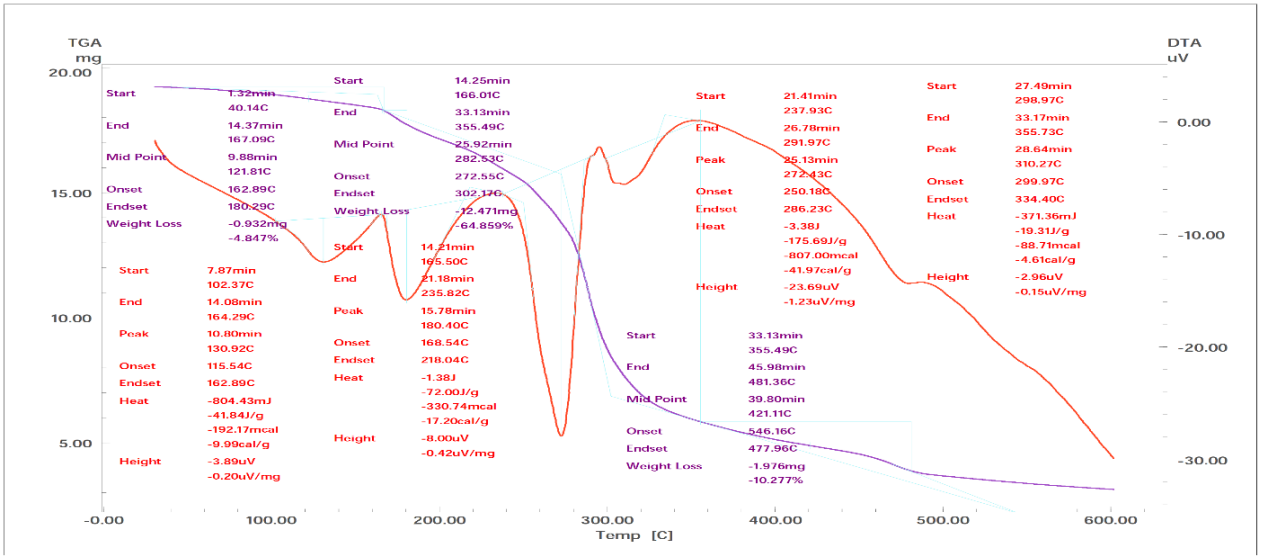


Figure 3. Thermal analysis curve of the cation-exchange resin based on urea, formaldehyde and tartaric acid

The red curve represents the thermal effects (DTA) occurring during the heating of the sample. Significant changes are observed on the graph in the ranges of approximately 100–160°C, 170–200°C, 220–300°C, and 330–370°C. Changes in the thermal signal continue at higher temperatures as well.

- Low-temperature effects may be associated with moisture desorption and physicochemical changes.

- Effects in the 170–300°C range may correspond to structural changes in the organic matrix and thermal decomposition processes.

- Effects in the 300–370°C range may reflect further decomposition of the polymer structure and the formation of a thermal residue.

- Changes in the 400–600°C range may be related to further thermal transformations of the residual material.

Conclusion

During the study, a polymeric cation exchanger containing functional groups was synthesized based on urea, formaldehyde, and tartaric acid. The effect of the temperature and duration of the polycondensation process on the ion-exchange properties of the cation exchanger was investigated. Based on the results obtained, synthesis conditions involving a temperature of 120°C and a duration of 2.5–3 hours were determined to be optimal. The static exchange capacity of the cation exchanger

obtained under these conditions was 3.6 mg-eq/g with respect to a 0.1 N NaOH solution. The obtained results demonstrate that temperature is a key factor affecting the formation and ion-exchange properties of the synthesized cation exchanger. The synthesized material exhibited stable ion-exchange characteristics and can be considered a promising polymeric sorbent for the removal of metal ions from aqueous solutions. The obtained results provide a basis for further studies aimed at investigating the sorption selectivity and complex-forming properties of the cation exchanger toward various metal ions.

References

1. Antonova A.S., Kornev V.I., Alekseeva T.A. Influence of EDTA on the sorption of heavy metals by goethite // Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya. – 2013. – No. 1. – P. 3–10.
2. Bizhanova G., Kurbanova L., Boribay E., Tussupova B., Zubova O., Sarsenbayev S., Satimbekova A. Diatomite as a natural sorbent for water treatment: A modern review and prospects for application // Caspian Journal of Environmental Sciences. – 2026. – Vol. 24, No. 2. – P. 595–605.
3. Gabruk N.G., Lien V.T., Zyon B.T. Sorption of copper ions by brown algae // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2015. – No. 391. – P. 227–231.
4. Khaydarova Z. et al. Modified sorbents and their applications: A review // Chemical Review and Letters. – 2026. – Vol. 9, No. 1. – P. 150–168.
5. Levits R.L., Kudryavtseva V.A. Sorption of zinc, cadmium, lead and copper by mineral suspensions // Regionalnaya ekologiya. – 2015. – No. 6. – P. 52–57.
6. Neudachina L.K., Pestov A.V., Baranova N.V., Starcev V.A. Mutual influence of transition metal ions on the physicochemical parameters of their sorption on chelating sorbents // Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. – 2012. – Vol. 12, No. 5. – P. 779–788.
7. Pirmatov E.A., Shodiev A.N., Khasanov A.S., Turobov Sh.N., Khamidov S.B. Modern equipment used for hydrometallurgical processing of rare metals // Universum: Tekhnicheskie nauki. – 2019. – No. 11–1 (68). – P. 33–39.
8. Petrova Yu.S. et al. Influence of the concentration of the complexing ion on the selectivity of metal ion sorption by cross-linked N-2-sulfoethylchitosan // Zhurnal neorganicheskoi khimii. – 2018. – Vol. 63, No. 3. – P. 375–381.
9. Kholmurodova S. et al. Obtaining organo-inorganic sorbent by modification of vermiculite and hydrolyzed polyacrylonitrile composite with melamine // International Journal of Engineering Trends and Technology. – 2024. – Vol. 72, No. 9. – P. 252–264.
10. Kholmurodova S.A. et al. Investigation of the properties of expanded vermiculite modified with acrylonitrile // Universum: Technical Sciences. – 2023. – No. 4 (109). – P. 1–5.

Received: 25.09.2026
Accepted: 04.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 678.674+678.02

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23607

Restoration and investigation of the structural and performance properties of waste polyethylene terephthalate through recycling and modification

Sadinova Ozoda Olimovna
Independent Researcher
Department of Chemistry Navoi State University
Uzbekistan, Navoi
E-mail: mahmudovazilolaxon@gmail.com

Mardonova Gulnoza Vahobovna
Doctoral Researcher
Department of Chemistry Navoi State University
Uzbekistan, Navoi

To‘xtayev Feruz Sadulloyevich
professor, Doctor of Chemical Sciences (DSc)
Department of Chemistry, Navoi State University
Uzbekistan, Navoi
ORCID: 0009-0004-5105-8437

Восстановление и исследование структурных и эксплуатационных свойств отходов полиэтилентерефталата путём переработки и модификации

Садинова Озода Олимовна
независимый исследователь, кафедра химии Навоийский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Навои

Мардонова Гулноза Вахобовна
докторант кафедра химии
Навоийский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Навои

Тухтаев Феруз Садуллоевич
проф. кафедры химии д-р хим. наук (DSc)
Навоийский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Навои

Библиографическое описание: Садинова О.О., Мардонова Г.В., Тухтаев Ф.С. Восстановление и исследование структурных и эксплуатационных свойств отходов полиэтилентерефталата путём переработки и модификации // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23607

For citation: Sadinova O.O., Mardonova G.V., To‘xtayev F.S. Restoration and investigation of the structural and performance properties of waste polyethylene terephthalate through recycling and modification // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23607

Abstract

This study evaluates restoration of the structural and performance properties of post-consumer polyethylene terephthalate (PET) through mechanical recycling and reactive modification with pyromellitic dianhydride (PMDA). PET beverage-container waste was sorted, washed, shredded, dried, re-extruded, and granulated. Recycled PET formulations containing 0.25–1.00 wt.% PMDA were prepared and compared with unmodified regranulated PET. Pellet yield, moisture content, density, and melt flow rate (MFR) were assessed as processing and material indicators. The MFR of unmodified regranulated PET was 24.6 g/10 min and decreased progressively with increasing PMDA content, reaching 9.8 g/10 min at 1.00 wt.% PMDA. Pellet yield reached a maximum of 95.1 % at 0.50 wt.% PMDA and decreased to 93.9 % at 1.00 wt.%. Moisture content ranged from 0.016 to 0.018 %, while density increased from 1.342 to 1.353 g/cm³. Considering MFR, pellet yield, and visual appearance together, the formulation containing 0.50 wt.% PMDA showed the most balanced processing performance; the 0.75 wt.% formulation may be considered when lower melt flow is required. The results provide a basis for further molecular, thermal, and mechanical characterization to verify chain extension and determine the application potential of the modified recycled PET.

Аннотация

В статье исследуется восстановление структурных и эксплуатационных свойств полиэтилентерефталата (ПЭТ), полученного из потребительских отходов, посредством механической переработки и реакционной модификации пиромеллитовым диангидридом (PMDA). Отходы ПЭТ-бутылок сортировали, промывали, измельчали, сушили, повторно экструдировали и гранулировали. Образцы вторичного ПЭТ с содержанием PMDA 0,25–1,00 мас.% сравнивали с немодифицированным регранулятом. В качестве основных технологических и материаловедческих показателей оценивали выход гранул, влажность, плотность и показатель текучести расплава (ПТР). Для немодифицированного регранулята ПТР составил 24,6 г/10 мин и последовательно снижался с увеличением содержания PMDA до 9,8 г/10 мин при 1,00 мас.% модификатора. Наибольший выход гранул — 95,1 % — получен при содержании PMDA 0,50 мас.%; при 1,00 мас.% он снизился до 93,9 %. Влажность образцов составляла 0,016–0,018 %, плотность увеличивалась с 1,342 до 1,353 г/см³. Совместная оценка ПТР, выхода и внешнего вида гранул показывает, что состав с 0,50 мас.% PMDA обеспечил наиболее сбалансированные технологические показатели. Результаты обосновывают дальнейшее молекулярное, термическое и механическое исследование модифицированного вторичного ПЭТ для подтверждения удлинения цепей и определения областей его применения.

Keywords: waste polyethylene terephthalate, recycled PET, mechanical recycling, reactive extrusion, pyromellitic dianhydride, melt flow rate.

Ключевые слова: отходы полиэтилентерефталата, вторичный ПЭТ, механическая переработка, реакционная экструзия, пиромеллитовый диангидрид, показатель текучести расплава.

Introduction

Currently, the rapid growth in the production and consumption of polymeric materials has made the effective management of plastic waste, its recycling as a secondary raw material, and its reintegration into resource circulation important environmental and scientific-technological challenges. Globally, a substantial proportion of plastic waste is accumulated in landfills or released into the environment, while recycling rates remain relatively low. This situation reinforces the need to transition from the conventional linear “production–consumption–waste” model toward the principles of a circular economy [1, 2]. This issue is also highly relevant to Uzbekistan. According to official data, 14.8 million tonnes of municipal solid waste have been generated in the country, of which only 6.1 % has been recycled [3]. Recent data indicate that plastic waste accounts for approximately 15 % of municipal solid waste, with an average of 1.8 million tonnes of plastic waste generated annually, of which only about 6.6 % is recycled [4]. Therefore, the advanced recycling of polymer waste, including polyethylene terephthalate (PET) waste, the production of high-quality secondary raw materials, and the expansion of their reuse opportunities are of particular importance for ensuring environmental sustainability and resource efficiency in Uzbekistan.

Polyethylene terephthalate is a thermoplastic polyester characterized by high mechanical strength, chemical resistance, transparency, and favorable processing properties. It is widely used in the production of beverage containers, packaging materials, films, synthetic fibers, and various technical products [5]. Since a substantial proportion of PET products becomes waste after use, the development of efficient methods for recycling this polymer is essential. Mechanical recycling of PET waste, involving sorting, washing, shredding, drying, extrusion, and granulation, is one of the practical approaches that enables the polymer to be reused as a secondary raw material [5, 6]. However, during repeated thermomechanical processing of PET, thermal, hydrolytic, and thermo-oxidative degradation of the macromolecular chains occurs under the influence of elevated temperature, residual moisture, oxygen, and mechanical shear forces. Consequently, a decrease in molecular weight and intrinsic viscosity (IV), as well as changes in melt rheological behavior, crystallization, thermal stability, and physicomechanical properties, can occur [6, 7]. Therefore, regranulation of waste PET alone is insufficient to fully restore the original performance characteristics of the material.

One promising approach to overcoming this problem is the targeted modification of recycled PET (rPET). In particular, the use of chain-extending compounds during reactive extrusion can promote reactions between the functional end groups of PET macromolecules, thereby increasing chain length and molecular weight and improving melt viscosity and mechanical properties [8, 9]. In this process, the type and concentration of the modifier, the moisture content of PET, extrusion temperature, and other processing parameters are critical factors determining the final structure and properties of the material.

From this perspective, the restoration and investigation of the structural and performance properties of waste polyethylene terephthalate through recycling and modification constitute an important scientific and practical challenge. The present study involves a comparative investigation of virgin PET, waste PET, regranulated rPET, and modified rPET samples, determination of the degradation mechanisms occurring during recycling, and restoration of the properties lost during processing through targeted modification. In this context, a comprehensive evaluation of the

structural, rheological, thermal, and physicomechanical characteristics of PET is essential for establishing the “processing conditions–structure–property” relationship and developing the scientific and technological basis for producing regenerated PET granules with improved properties.

Materials and Methods

Colorless post-consumer polyethylene terephthalate (PET) waste originating from beverage packaging was selected as the primary material for the study. Unprocessed virgin PET (vPET) granules were used as a comparative reference material. Waste PET containers were separated from polypropylene/polyethylene caps, labels, adhesive residues, and other foreign components and subsequently shredded into flakes measuring approximately 8–12 mm. The samples were cleaned in a warm washing solution and rinsed with distilled water until a neutral pH was achieved. The washed PET was initially dried at 120 °C for 2 h and subsequently dried in a vacuum dryer at 150 °C for 4 h. Prior to extrusion, the moisture content was controlled to achieve, as far as practicable, a level below 0.02 wt.% (200 ppm).

Seven sample groups were prepared for the experiments: V-PET, virgin PET used as the reference material; W-PET, washed and dried waste PET; R-PET, regranulated PET produced without a modifier; and P025, P050, P075, and P100, recycled PET modified with 0.25, 0.50, 0.75, and 1.00 wt.% pyromellitic dianhydride (PMDA), respectively.

PET regranulation was carried out using a laboratory-scale twin-screw extruder. The initial temperature profile of the extruder zones was set at 240–250–260–265 °C, while the die temperature was maintained at 260–265 °C. Screw rotation speeds within the range of 80–120 rpm were investigated. Since prolonged exposure of the material to elevated temperatures may cause additional thermal degradation, the residence time in the extruder was maintained, as far as possible, within 2–4 min. The R-PET sample was processed under the same conditions without the addition of any reactive modifier and was used as the control material for comparison with the subsequently modified samples.

To prepare the P025–P100 samples, dried R-PET granules were dry-blended with 0.25, 0.50, 0.75, and 1.00 wt.% PMDA, respectively, followed by reactive extrusion. The process was carried out directly in the PET melt without a separate solvent medium. Where technically feasible, the extruder feed section and processing system were protected with an inert nitrogen (N_2) atmosphere to minimize oxidative degradation. The extrudate was cooled, pelletized into granules approximately 3–4 mm in size, and redried before analysis.

The molecular characteristics of PET were evaluated by determining its intrinsic viscosity (IV) using solution viscometry. An approved solvent system suitable for PET and compliant with the laboratory safety requirements and the applicable standard method was employed. The same solvent system, polymer concentration, and measurement temperature were maintained for all V-PET, W-PET, R-PET, and M-PET samples to ensure comparability of the results. The melt flow rate (MFR) was determined under selected standard conditions appropriate for PET, and the effects of polymer degradation and chain extension on the melt-flow behavior were evaluated.

Results and Discussion

At the initial stage of the study, particular attention was focused on recovering waste polyethylene terephthalate as a secondary raw material, producing regranulated PET, and evaluating the effect of a chain-extending modifier on the properties of recycled PET. Colorless PET containers were selected as the waste feedstock and separated from caps, labels, and other foreign contaminants. The PET waste was washed, shredded into flakes measuring approximately 8–12 mm, and thoroughly dried to minimize the adverse effect of residual moisture during subsequent processing.

For the experimental study, the samples were designated as follows: V-PET – virgin PET; W-PET – washed and dried waste PET; R-PET – regranulated PET produced without a modifier; and P025, P050, P075, and P100 – rPET samples modified with 0.25, 0.50, 0.75, and 1.00 wt.% pyromellitic dianhydride (PMDA), respectively.

Regranulation of Waste PET. Initially, waste PET was regranulated by extrusion without the addition of a modifier. This experiment was conducted to obtain the R-PET control sample and to evaluate the processability of waste PET under the selected extrusion conditions. The main temperature zones of the extruder were maintained within the range of 240–250–260–265 °C, the die temperature was set at 260–265 °C, and the screw rotation speed was varied within the range of 80–120 rpm. Stable melting of the dried PET in the extruder and the formation of a continuous and uniform extrudate were considered the principal technological criteria for assessing the stability of the regranulation process.

The resulting extrudate was cooled and pelletized into granules approximately 3–4 mm in size. As a result, the R-PET base material was obtained and subsequently used for the modification experiments.

Effect of Chain Extender Content

Pyromellitic dianhydride (PMDA) was selected as the chain extender to compensate for the reduction in PET macromolecular chain length caused by degradation during recycling. To determine the optimal modifier content, the PMDA concentration was varied from 0.25 to 1.00 wt. %. The compositions and sample designations used in the experimental study are presented in Table 1.

Table 1. Composition and designation of rPET samples containing different amounts of PMDA

Sample	rPET, wt.%	PMDA, wt.%	Sample Type
R-PET	100,00	0	Control
P025	99,75	0,25	Modified
P050	99,50	0,50	Modified
P075	99,25	0,75	Modified
P100	99,00	1,00	Modified

As far as practicable, identical drying and extrusion conditions were maintained for all samples. This approach made it possible to attribute the observed differences primarily to the PMDA concentration rather than to variations in processing temperature or residual moisture content.

At this stage of the study, prior to conducting advanced instrumental and structural analyses, it was considered appropriate to determine the primary characteristics of the produced granules, including pellet yield, visual appearance, color, pellet size, density, moisture content, and melt flow rate (MFR/MFI).

Table 2. Pellet yield, moisture content, density, melt flow rate, and visual appearance of PMDA-modified rPET samples

Sample	Pellet Yield, %	Moisture Content, %	Density, g/cm³	MFR, g/10 min
R-PET	94,2	0,018	1,342	24,6
P025	94,5	0,017	1,345	20,8
P050	95,1	0,016	1,349	16,3
P075	94,8	0,016	1,351	12,7
P100	93,9	0,017	1,353	9,8

The obtained results demonstrated that increasing the PMDA content in rPET had different effects on the granulation process, moisture content, density, melt flow rate, and visual appearance of the pellets. In particular, the systematic decrease in MFR can be regarded as one of the key findings indicating a significant effect of the chain-extending modifier on the rheological behavior of the rPET melt.

For the unmodified R-PET sample, the pellet yield was 94.2 %, whereas the incorporation of 0.25 wt.% PMDA increased the yield to 94.5 % for P025. A further increase in PMDA content to 0.50 wt.% resulted in a pellet yield of 95.1 % for P050. Compared with R-PET, the 0.9 percentage-point increase in pellet yield observed for P050 indicates that extrudate formation and granulation proceeded relatively steadily in the presence of a moderate amount of the modifier.

When the PMDA content was increased to 0.75 wt.%, the pellet yield was 94.8 %, while at 1.00 wt.% PMDA it decreased to 93.9 %. The decrease observed for P100 may be associated with substantial changes in the flow behavior of the polymer melt. At a high modifier concentration, increased chain extension and branching may increase melt viscosity, thereby hindering material flow through the extruder die. Therefore, from the standpoint of product yield alone, the P050–P075 composition range appeared to be more technologically favorable.

The moisture content of the samples ranged from 0.016 to 0.018 %. The moisture content was 0.018 % for R-PET, 0.017 % for P025, and decreased to 0.016 % for both P050 and P075. For P100, a value of 0.017 % was recorded. Overall, the differences among the samples were small, indicating that the initial moisture levels of the modified and unmodified samples were comparable. This parameter is particularly important because PET is susceptible to hydrolysis, and elevated moisture content may promote hydrolytic chain scission of the macromolecules during high-temperature extrusion. Therefore, the low and comparable moisture levels among the samples allow the effect of the modifier to be evaluated with relatively limited interference from variations in moisture content.

A small but systematic increase in density was also observed. The density of R-PET was 1.342 g/cm³, whereas the corresponding values for P025, P050, P075, and P100 were 1.345, 1.349, 1.351, and 1.353 g/cm³, respectively. The overall increase in density for P100 relative to R-PET was approximately 0.82 %. However, this change cannot be attributed solely to chain extension. The

density of PET is also influenced by the degree of crystallinity, thermal history, cooling rate, and internal morphology of the pellets. Therefore, until this trend is confirmed by additional structural or thermal analyses, the observed density variation should be interpreted as a supplementary indicator rather than direct evidence of chain extension.

The most pronounced changes were observed in the MFR values. The unmodified R-PET sample exhibited an MFR of 24.6 g/10 min. Upon the addition of 0.25 wt.% PMDA, the MFR decreased to 20.8 g/10 min. Increasing the PMDA concentration to 0.50 wt.% further reduced the MFR to 16.3 g/10 min, while values of 12.7 and 9.8 g/10 min were obtained at PMDA concentrations of 0.75 and 1.00 wt.%, respectively.

Compared with R-PET, the MFR decreased by approximately 15.4 % for P025, 33.7 % for P050, 48.4 % for P075, and 60.2 % for P100. These results demonstrate a clear inverse relationship between PMDA content and the melt flowability of rPET.

Variation in MFR with PMDA content: R-PET – 24.6 g/10 min; P025 – 20.8 g/10 min; P050 – 16.3 g/10 min; P075 – 12.7 g/10 min; P100 – 9.8 g/10 min.

The decrease in MFR indicates an increase in melt viscosity. In the PET system, such behavior may be attributed to reactions between PMDA and the terminal functional groups of PET macromolecules, resulting in chain extension and potentially the formation of branched macromolecular structures.

The dependence of MFR on PMDA concentration revealed a particularly interesting technological trend for the P050–P075 samples. For P050, although the MFR decreased by approximately one-third relative to R-PET, the pellet yield remained the highest among the investigated samples, at 95.1 %. For P075, the MFR decreased further to 12.7 g/10 min, while the pellet yield remained relatively high at 94.8 %. Thus, within this concentration range, the increase in melt viscosity did not result in a substantial deterioration of the granulation process.

A different behavior was observed for the P100 sample. As the MFR decreased to 9.8 g/10 min, the pellet yield simultaneously declined to 93.9 %, accompanied by more pronounced yellowing of the material and increased difficulty in melt flow. These observations suggest that modification with 1.00 wt.% PMDA may be excessive from the standpoint of technological processability. Excessively high melt viscosity may increase pressure within the extruder, destabilize melt flow, and reduce granulation efficiency. The increased yellow coloration may be associated with thermal or thermo-oxidative processes occurring during high-temperature processing; however, its exact origin cannot be conclusively established without additional analysis.

The visual appearance of the pellets also changed depending on the modifier concentration. R-PET was slightly yellowish and transparent, whereas the P025 and, particularly, P050 samples exhibited more homogeneous and smooth pellets. A slight yellowish coloration was observed for P075, while the yellowing became more pronounced for P100. In this respect, P050 exhibited the most favorable combination of visual appearance and granulation stability.

A comprehensive evaluation of the results indicates that the P050 and P075 formulations are the most promising among the investigated compositions. For P050, the pellet yield reached a maximum of 95.1 %, while the MFR decreased from 24.6 to 16.3 g/10 min, corresponding to a reduction of 33.7 %. P075 exhibited a further substantial decrease in melt flow rate; however, the onset of yellowish coloration was observed in the pellets. Although P100 exhibited the lowest MFR, it was also characterized by reduced granulation efficiency and deterioration in visual appearance.

Based on these results, the PMDA concentration range of 0.50–0.75 wt.% can be identified as the most promising range for further investigation. If the principal criterion is achieving an appropriate balance among granulation stability, visual appearance, and sufficiently high melt viscosity, the P050 formulation containing 0.50 wt.% PMDA may be considered the preliminary optimum composition. Nevertheless, determination of the final optimum formulation requires further evaluation of mechanical properties and, where necessary, molecular and thermal characteristics.

Conclusion

Overall, increasing the PMDA concentration from 0 to 1.00 wt.% resulted in a decrease in the MFR of rPET from 24.6 to 9.8 g/10 min, demonstrating the pronounced effect of the modifier on the melt rheological behavior of the polymer. At the same time, the deterioration in processability observed at a PMDA concentration of 1.00 wt.% indicates the existence of an optimum concentration range for the chain-extending modifier.

Based on the obtained results, the P050 formulation containing 0.50 wt.% PMDA can be considered the most technologically balanced composition, providing a favorable combination of melt rheological behavior, granulation stability, and pellet quality. In contrast, the P075 formulation containing 0.75 wt.% PMDA may be regarded as a promising composition for applications requiring higher melt viscosity.

References

1. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options. – Paris: OECD Publishing, 2022. – 201 P. – DOI: 10.1787/de747aef-en.
2. United Nations Development Programme (UNDP). Combatting Plastic Pollution for Sustainable Development: A Snapshot of UNDP’s Work in 12 Countries. New York: UNDP [Электронный ресурс]. – 2024. – 72 P. – URL: https://www.undp.org/chemicals-waste/publications/combatting-plastic-pollution-sustainable-development-snapshot-undps-work-12-countries (accessed: 30.09.2026).
3. Ministry of Ecology, Environmental Protection and Climate Change of the Republic of Uzbekistan. Waste Recycling in Uzbekistan: A Step Towards a “Green” Economy. 01.03 [Электронный ресурс]. – 2025. – URL: https://gov.uz/en/eco/news/view/38417 (accessed: 30.09.2026).
4. Agency for Waste Management and Circular Economy Development of the Republic of Uzbekistan. 15 % of Municipal Solid Waste in Uzbekistan Consists of Plastic Waste. 15.11 [Электронный ресурс]. – 2025. – URL: https://gov.uz/en/sanitation/news/view/102286 (accessed: 30.09.2026).
5. Awaja F., Pavel D. Recycling of PET // European Polymer Journal. – 2005. – Vol. 41, No. 7. – P. 1453–1477. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.

6. Ragaert K., Delva L., Van Geem K. Mechanical and Chemical Recycling of Solid Plastic Waste // Waste Management. – 2017. – Vol. 69. – P. 24–58. – DOI: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
7. Fiorillo C., Trossaert L., Bezeraj E., Debrie S., Ohnmacht H., Van Steenberge P., D'Hooge D., Edeleva M. Molecular and Material Property Variations during the Ideal Degradation and Mechanical Recycling of PET // RSC Sustainability. – 2024. – Vol. 2, No. 12. – P. 3596–3637. – DOI: 10.1039/D4SU00485J.
8. Incarnato L., Scarfato P., Di Maio L., Acierno D. Structure and Rheology of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion // Polymer. – 2000. – Vol. 41, No. 18. – P. 6825–6831. – DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00633-9.
9. Jang J.Y., Sadeghi K., Seo J. Chain-Extending Modification for Value-Added Recycled PET: A Review // Polymer Reviews. – 2022. – Vol. 62, No. 4. – P. 860–889. – DOI: 10.1080/15583724.2022.2033765.

Received: 25.09.2026
Accepted: 11.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 678.7+549.6+547.495

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23535

Synthesis and properties of agricultural hydrogels based on carboxymethylcellulose, urea, bentonite, and kaolin

Samadov Sanzhar Madatovich
Doctoral student (PhD)
Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Turaev Khayit Khudaynazarovich
dr. chem. sciences, prof., Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Kholnazarov Bakhodir Azamovich
Dr. Tech. Sciences (DSc), Assoc. Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Abdiev Bakhodir Nematovich
doctoral student (PhD)
Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez
Sharifova Lola Bahodirovna
student, Termez State University
Republic of Uzbekistan, Termez

Синтез и свойства сельскохозяйственных гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы, мочевины, бентонита и каолина

Самадов Санжар Мадатович
докторант (PhD)
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез
Тураев Хайит Худайназарович
д-р. хим. наук, проф.
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез
Холназаров Баходир Азамович
д-р техн. наук (DSc)
доц. Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез

Библиографическое описание: Синтез и свойства сельскохозяйственных гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы, мочевины, бентонита и каолина // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Самадов С.М. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23535

For citation: Synthesis and properties of agricultural hydrogels based on carboxymethylcellulose, urea, bentonite, and kaolin // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. Samadov S.M. et al. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23535

Абдиев Баходир Нематович
докторант (PhD)
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез
Шарифова Лола Баходировна
студент
Термезский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Термез

Abstract

In this study, a highly swellable composite hydrogel based on carboxymethyl cellulose, methacrylic acid, bentonite, kaolin, and urea was synthesized for agricultural application. The hydrogel was prepared in an aqueous medium using radical grafting and cross-linking techniques. During synthesis, carboxymethyl cellulose served as the polymer matrix, methacrylic acid as the monomer, ammonium persulfate as the initiator, and N,N′-methylenebisacrylamide as the cross-linking agent. The structure and physicochemical properties of the resulting hydrogel were investigated using IR spectroscopy, thermogravimetric and differential thermal analysis, and X-ray diffraction methods. The results indicated the formation of a three-dimensional polymer-mineral network within the hydrogel. The water absorption capacity of the hydrogel was significantly dependent on the pH of the medium, reaching a maximum value of 420 g/g at pH 7. It was observed that water absorption capacity decreased as the salt concentration increased in NaCl, $CaCl_2$, and $AlCl_3$ solutions. During repeated swelling-drying cycles, the hydrogel retained its effective properties for the first 4–5 cycles. Furthermore, the release of urea incorporated into the composite was significantly slower compared to ordinary urea, reaching 89.5 % over a period of 30 days. The results indicate that this hydrogel is a promising material for retaining soil moisture and ensuring the controlled release of nitrogen fertilizers.

Аннотация

В данном исследовании был синтезирован высокоабсорбирующий композитный гидрогель на основе карбоксиметилцеллюлозы, метакриловой кислоты, бентонита, каолина и мочевины для сельскохозяйственного применения. Гидрогель был получен методом радикальной прививки и сшивания в водной среде. В процессе синтеза в качестве полимерной матрицы использовалась карбоксиметилцеллюлоза, в качестве инициатора — мономер метакриловой кислоты, в качестве сшивающего агента — персульфат аммония, а в качестве сшивающего агента — N,N′-метиленбисакриламид. Структура и физико-химические свойства полученного гидрогеля были изучены с помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрического и дифференциального термического анализа, а также рентгенодифракционного анализа. Результаты исследования показали, что в гидрогеле сформировалась трехмерная полимерно-минеральная сетка. Водопоглощающая способность гидрогеля значительно зависела от значения pH среды, достигая максимального значения 420 г/г при pH 7. Было установлено, что водопоглощающая способность снижается с увеличением концентрации соли в растворах NaCl, $CaCl_2$ и $AlCl_3$. В ходе многократных процессов замачивания-сушки гидрогель сохранял свои эффективные свойства в течение первых 4–5 циклов. Кроме того, высвобождение мочевины, входящей в состав композита,

значительно замедлилось по сравнению с простой мочевиной, достигнув 89,5 % в течение 30 дней. Полученные результаты указывают на то, что этот гидрогель является перспективным материалом для поддержания влажности почвы и обеспечения контролируемого высвобождения азотных удобрений.

Keywords: carboxymethyl cellulose, methacrylic acid, urea, natural minerals, bentonite, kaolin.

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза, метакриловая кислота, мочевина, природные минералы, бентонит, каолин.

Introduction

In recent years, global climate change, water resource scarcity, and the need to improve water use efficiency in agriculture have sharply increased interest in hydrogels. Therefore, they are viewed as promising materials for stabilizing soil moisture, conserving irrigation water, reducing nutrient leaching, and enhancing crop resilience in arid regions. Traditional synthetic hydrogels are primarily prepared based on polyacrylate and polyacrylamide [3, p. 1222]. Although they possess high water-absorbing properties, their low rate of biodegradation and relatively high production cost limit their widespread use [13, p. 85]. For this reason, in recent years, special attention has been focused on creating environmentally safe composite hydrogels based on renewable natural polysaccharides—specifically starch and its derivatives, cellulose and its derivatives, chitosan, alginate and guar gum[3-419]. One of the most pressing challenges facing the modern agrochemical industry and agriculture is maintaining the soil's nutrient balance and reducing fertilizer consumption. Urea, one of the main sources of nitrogen for plants, is relatively low in agrotechnical conditions [15; p. 348; 12, p. 1236]. The optimal way to overcome these shortcomings is to create intelligent systems with controlled release by incorporating active substances into polymer matrices [16, p. 14; 9, p. 320]. In this context, highly swellable hydrogels with a three-dimensional network structure—capable of absorbing and retaining water many times their own mass—play a particularly important role in the soil environment. In addition to retaining soil moisture, these hydrogels enable the efficient and effective utilization of minerals [7, p. 357; 1, p. 19]. In recent years, the incorporation of natural mineral fillers into hydrogel compositions has been developing as a distinct scientific direction. Bentonite creates an additional capillary structure, improving water diffusion and enhancing the hydrogel's resistance to mechanical deformation. Furthermore, bentonite and kaolin reduce the production cost of the hydrogel [17, p. 1376; 5, p. 16].

Due to its low swelling property, kaolin imparts strength to the polymer chain. When minerals are incorporated into the polymer matrix, complex network-like channels are formed within it; this enhances the absorption of water molecules and slows down the capillary diffusion of urea molecules [8, p. 1196; 14, p. 11]. The aim of this work is to synthesize a new urea-containing, highly swellable hydrogel via a radical polymerization reaction involving CMC, partially neutralized methacrylic acid, bentonite, and kaolin [4, p. 263]. The structural properties, thermal stability, and phase state of the obtained hydrogel were analyzed using IR, XRD, and TGA/DTA techniques, and its urea release process was investigated using various mathematical models.

Materials and methods

Materials and reagents. Carboxymethyl cellulose was used as a natural polymer derivative, methacrylic acid as a monomer, and urea as a nitrogen fertilizer. Ammonium persulfate was used to initiate the reaction, and N,N′-methylenebisacrylamide was used for cross-linking the chains. A 25 % potassium hydroxide (KOH) solution was used to neutralize the acidic medium. Purified bentonite and kaolin minerals were also used. Synthesis of a polymer-mineral composite hydrogel. Karboksimetilsellyuloza, metakril kislota, bentonit, kaolin va karbamid asosidagi yuqori bo‘kuvchan gidrogel suvli muhitda radikal payvandlanish usulida sintez qilish. For the optimally formulated composition, the following proportions were used relative to the total mass of structural components: 30.0 % carboxymethyl cellulose (CMC), 45.0 % methacrylic acid (MAA), 11.0 % urea, 9 % bentonite, 4 % kaolin, 0.3 % N,N'-methylenebisacrylamide (MBA), and 0.7 % ammonium persulfate (APS). Bentonite and kaolin were initially washed with distilled water, dried at 100°C for 6 hours, ground, and the fraction with a particle size of less than 100 μm was separated. In a separate vessel, 45 g of methacrylic acid was neutralized to a level of 60 % with a 25 % KOH solution under constant stirring and cooling in an ice bath. During neutralization, the temperature was monitored to ensure it did not exceed 30–35°C. In another reactor, 30 g of KMS was gradually added to 400 ml of distilled water and stirred at 50–55°C for 60 minutes to form a homogeneous solution. 0.30 g of MBA was added to the neutralized MAA solution and stirred until completely dissolved; this solution was then added dropwise to the CMS solution. In the next step, 9 g of bentonite and 4 g of kaolin were dispersed in 100 ml of distilled water for 30 minutes and gradually added to the polymer-monomer mixture. To ensure the uniform distribution of mineral particles in the reaction medium, the mixture was stirred for 30 minutes at a speed of 400–500 rpm. To reduce the inhibitory effect of dissolved oxygen on radical polymerization, nitrogen gas was bubbled through the mixture for 20 minutes. Once the reaction temperature reached 65 °C, 1.0 g of APS was dissolved in 10 ml of distilled water and added dropwise to the mixture. The graft polymerization and cross-linking process was carried out under a nitrogen atmosphere at a temperature of 60–65 °C for 4 hours. After the reaction was complete, the resulting gel was cooled to room temperature, cut into pieces measuring 8–10 mm, and washed several times with distilled water to remove unreacted monomers and soluble residues. The purified hydrogel was dried at a temperature of 55–60 °C until a constant mass was reached. To minimize urea loss due to leaching and ensure precise loading, the dried hydrogel was saturated in an 11 % urea solution for 24 hours.

Results and Discussion

IR spectroscopy analysis. In the IR spectrum of the CMC-g-PMAA/bentonite-kaolin/urea composite hydrogel, the broad absorption band at 3360.33 cm^{-1} corresponds to the –OH groups of carboxymethyl cellulose and the minerals, as well as the $–NH_2$ groups of urea, indicating the formation of hydrogen bonds between them. The absorption at 2933.73 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrations of aliphatic $–CH_2–$ and $–CH_3$ groups in the KMS and polymethacrylic acid chains. The absorption region at 1672.28 cm^{-1} is associated with the hydrogen-bonded C=O stretching of polyacrylic acid and the stretching vibrations of the amide carbonyl group within the urea moiety. The absorption bands at 1566.53 and 1402.25 cm^{-1} correspond to the asymmetric and symmetric vibrations of the partially neutralized carboxylate ($–COO^-$) groups, confirming the

partial neutralization of MAK with KOH. The difference of approximately 164 cm^{-1} between these absorption bands indicates that the carboxylate groups have entered into ion-dipole interactions with K^+ ions and with active sites on the surfaces of bentonite and kaolin. The region at 1454.33 cm^{-1} corresponds to the deformation vibrations of $–CH_2–$ and $–CH_3$ groups, while the absorption at 1311.59 cm^{-1} corresponds to the vibrations of C–N, C–O, and –OH groups. The region at 1166.00 cm^{-1} is attributed to the vibrations of the C–O–C glycosidic bonds in CMC and the Si–O–Si bonds in the mineral phase. The absorption at 1031.92 cm^{-1} corresponds to the stretching vibrations of Si–O–Si and Si–O–Al bonds in bentonite and kaolin, as well as the C–O groups of CMC. The regions at 763.81 and 732.95 cm^{-1} represent the bending vibrations of Si–O and Al–O bonds within the aluminosilicate structure. The absence of distinct, intense regions in the spectrum characteristic of the vinyl C=C bond indicates that the double bonds of methacrylic acid have been consumed during radical polymerization[15-371]. The shifting, broadening, and overlapping of the main absorption bands confirm the grafting of polymethacrylic acid chains onto the CMC backbone, the formation of a three-dimensional network cross-linked with MBA, and the bonding of bentonite, kaolin, and urea to the polymer matrix via hydrogen bonds and ion-dipole interactions.

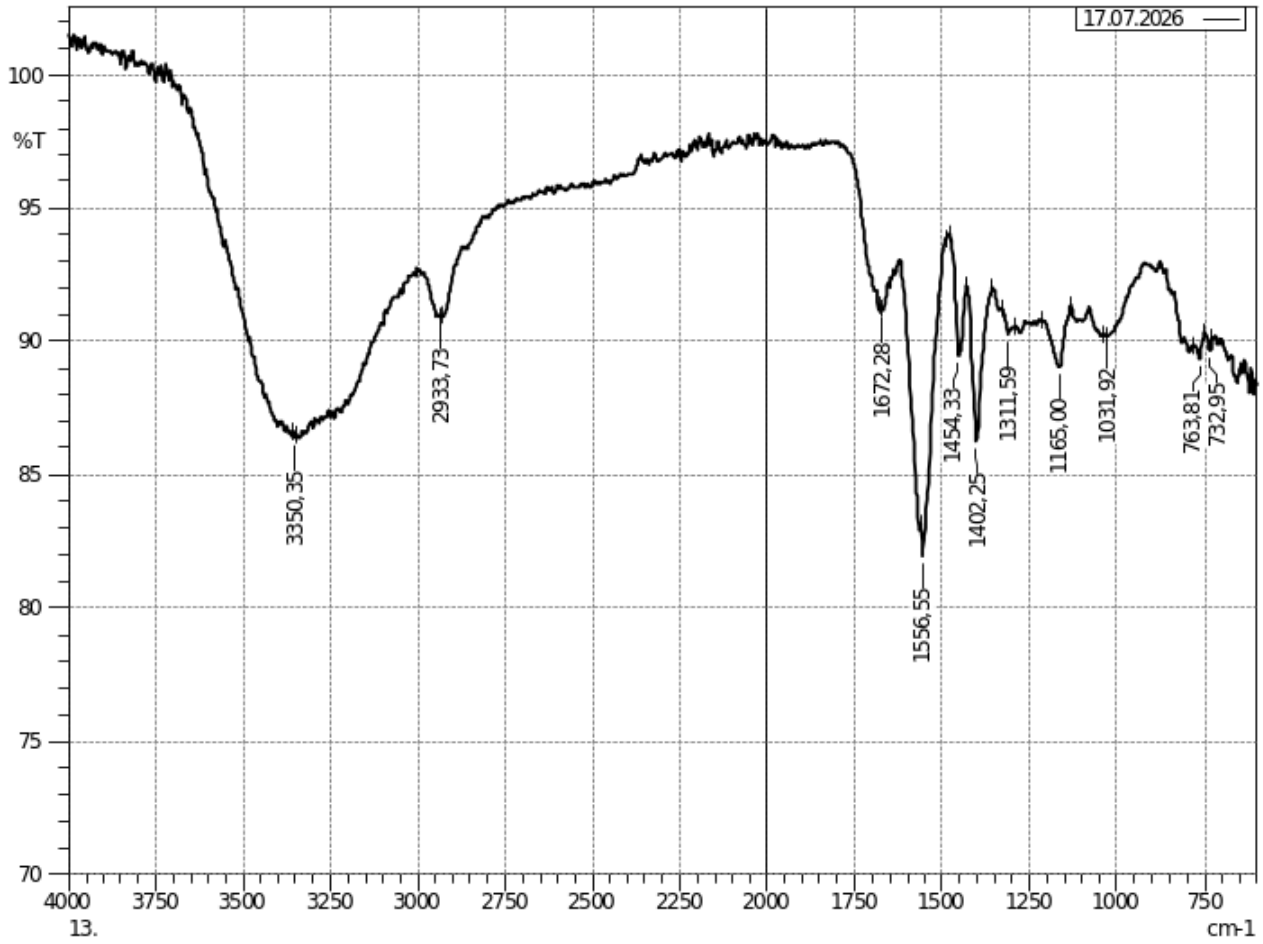


Figure 1. KMS-g-PMAK/bentonite–kaolin/urea

Based on the results of IR spectroscopic analysis, it can be concluded that a highly swellable hydrogel composed of CMC-g-PMAA/bentonite-kaolin/urea was successfully synthesized, and its structural formula (Formula 1) was represented as follows.

TGA/DTA analysis of the hydrogel. In the first stage, the sample lost 24.708 % of its mass in the temperature range of 38.71–337.27 °C. At the lower end of this wide temperature range, the evaporation of water that was physically adsorbed and held within the polymer network by hydrogen bonds took place. The thermal effect with a maximum at 71.51 °C on the DTA curve corresponds to this process. With the rise in temperature, the decomposition of urea, the dehydration of hydroxyl and carboxymethyl groups in CMC, and the decarboxylation of –COOH groups in partially neutralized polymethacrylic acid began.

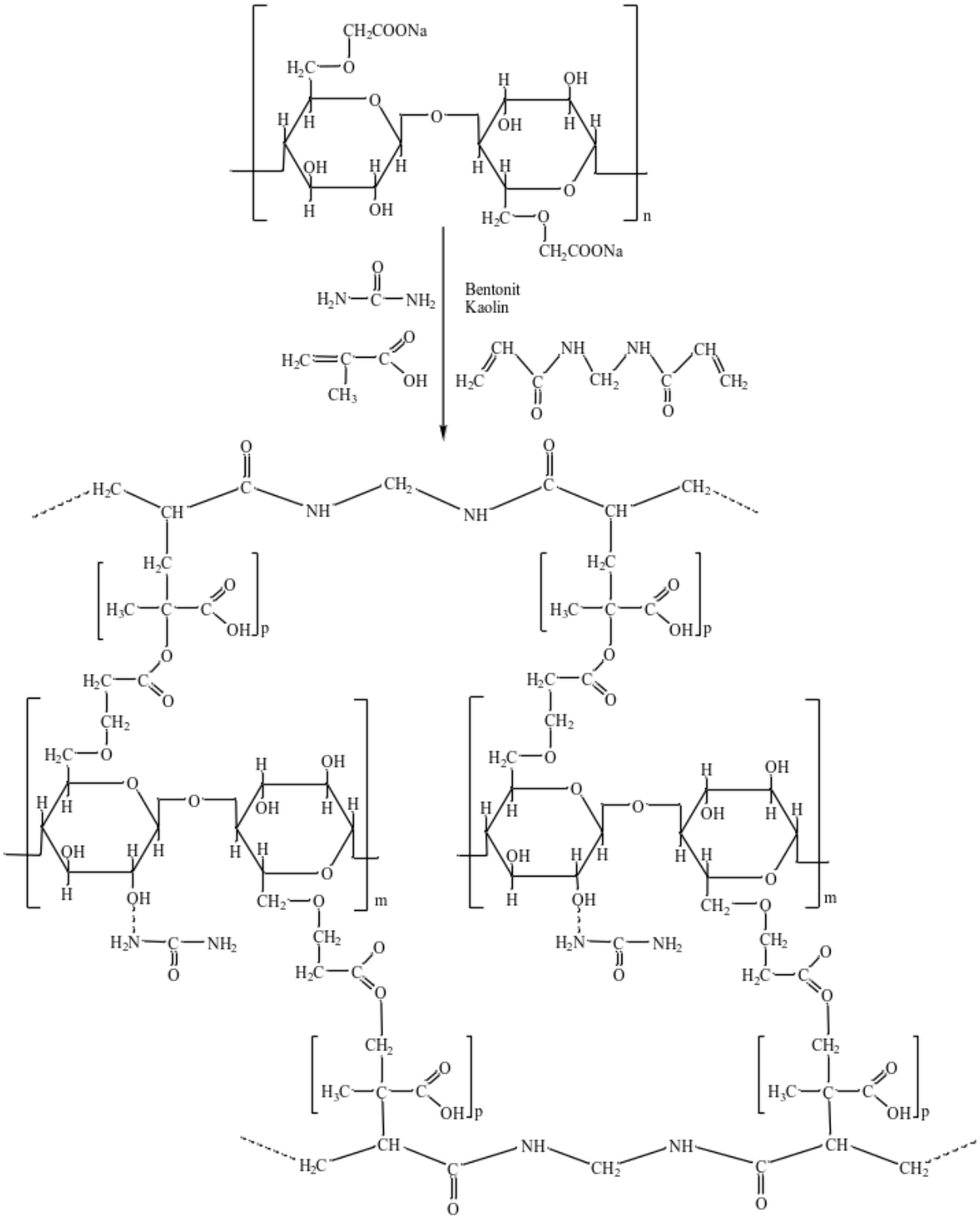


Figure 2. Structural formula of the CMC-g-PMAA/bentonite-kaolin/urea-based hydrogel

TGA/DTA analysis of the hydrogel. In the first stage, the sample lost 24.708 % of its mass in the temperature range of 38.71–337.27 °C. At the lower end of this wide temperature range, the evaporation of water that was physically adsorbed and held within the polymer network by hydrogen bonds took place. The thermal effect with a maximum at 71.51 °C on the DTA curve corresponds to this process. With the rise in temperature, the decomposition of urea, the dehydration of hydroxyl and carboxymethyl groups in CMC, and the decarboxylation of –COOH groups in partially neutralized polymethacrylic acid began. The thermal effect at 235.27 °C, occurring within the 212.90–268.19 °C range, is primarily attributed to the thermal transformation of urea and the decomposition of relatively weakly bonded functional groups within the polymer matrix [11, p. 294]. The second stage of thermal decomposition was observed in the 335.82–416.45 °C range, during which the sample mass decreased by 16.955 %. Bentonite and kaolin particles hinder the movement of polymer chains and form hydrogen and ion-dipole bonds with them; as a result, the primary degradation process of the hydrogel occurs at high temperatures. The third stage corresponds to the temperature range of 419.72–777.85°C, with a mass loss of 30.185 %. At this stage, the stable carbon chain residues of the polymer decompose, and carboxylate groups, as well as hydroxyl groups from the bentonite and kaolin, are released. It is associated with the processes of organic matrix destruction and mineral phase dehydroxylation at 443.07°C.

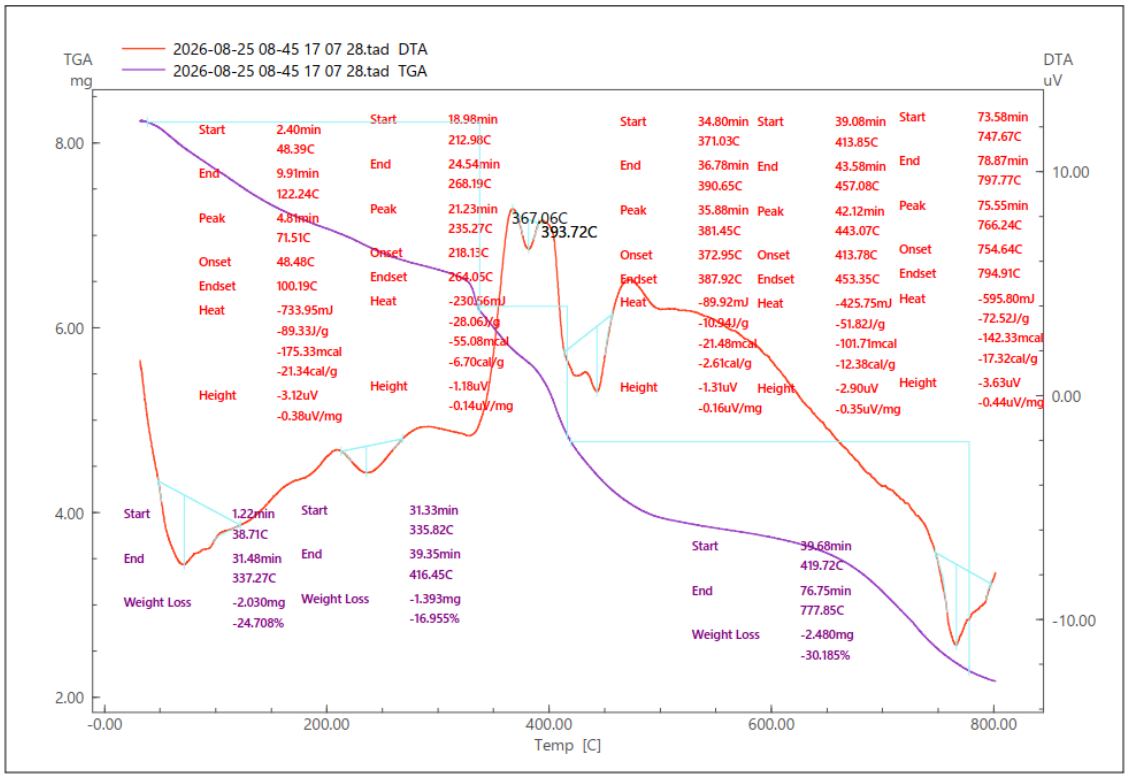


Figure 3. TGA/DTA analysis of the CMC-g-PMAA/bentonite–kaolin/urea-based hydrogel

The subsequent decomposition at 766.24°C is associated with changes in the mineral lattice, the completion of dehydroxylation of bentonite and kaolin, and the decomposition of the carbonized residue.

During the analysis, the total mass loss amounted to 71.848 %, while the solid residue remaining after 777.85°C constituted approximately 28.152 % of the initial mass. The relatively high residue content is attributed to the presence of thermally stable aluminosilicate phases—derived from the bentonite and kaolin within the hydrogel—as well as inorganic potassium compounds formed during neutralization with KOH.

X-ray diffraction (XRD) analysis of the hydrogel. This is explained by the fact that the irregular polysaccharide chains and grafted polymethacrylic acid branches are cross-linked using MBA to form a three-dimensional polymer network. Sharp reflections characteristic of the distinct crystalline phase of urea are also not clearly visible.

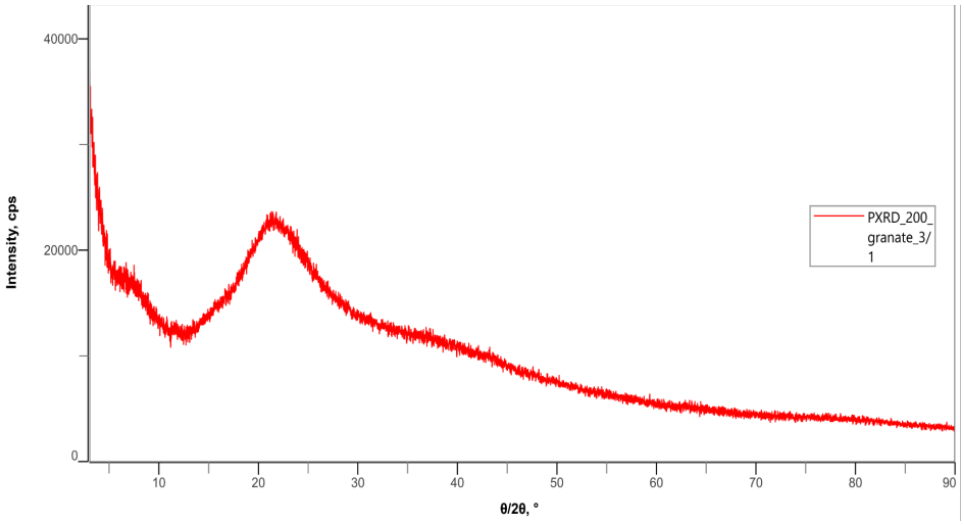


Figure 4. X-ray diffraction (XRD) analysis of the synthesized composite hydrogel

This indicates that the degree of crystallization has decreased because the urea is distributed within the hydrogel pores and polymer network in a molecular or finely dispersed state, and its –NH_2 groups form hydrogen bonds with the active sites of CMC, polymethacrylic acid, bentonite, and kaolin. However, the broad maximum around 21–22° may encompass the overlapping reflections of the mineral and urea, in addition to the amorphous halo of the polymer.

Analysis of the water-absorbing property of the hydrogel. The water-swelling property of the synthesized hydrogel was determined using the gravimetric method. For this purpose, 1 g of the hydrogel was placed in an excess of distilled water at room temperature. After the specified time interval, the swollen hydrogel samples were removed from the water, excess surface moisture was carefully removed using filter paper, and the samples were weighed. The water absorbency of the hydrogel at a given time t (Qt, g/g) and the water absorbency at equilibrium (Qe, g/g) were calculated using the following equation:

$$Qt = \frac{W_t - W_d}{W_d}$$

Here, Wt is the mass of the swollen hydrogel at a given time t (g), and Wd is the initial mass of the dry hydrogel (g).

Studying the effect of various pH values. It was determined that the water absorbency of the KMS-g-PMAK/bentonite-kaolin/urea composite hydrogel depends significantly on the pH value of the medium. In an acidic medium—specifically at pH 3 and 4—the swelling capacity of the

hydrogel was 73 g/g and 109 g/g, respectively. The reason for this is the protonation of the $–COO^-$ groups in polymethacrylic acid and carboxymethylcellulose, converting them into the –COOH form. As a result, electrostatic repulsion between polymer chains decreases, hydrogen bonds between –COOH and –OH groups strengthen, and the polymer network becomes denser. As the medium pH was increased from 5 to 7, the swelling capacity rose from 201 g/g to 420 g/g. The maximum water absorption was 420 g/g at pH 7. Under conditions approaching a neutral medium, the majority of carboxyl groups convert to the $–COO^-$ state, leading to increased electrostatic repulsion between polymer chains and higher Donnan osmotic pressure. As a result, the three-dimensional polymer network expands, allowing more water to enter. As the medium becomes more alkaline, the swelling capacity decreases again, reaching 333, 208, 111, 73, and 48 g/g at pH levels of 8, 9, 10, 11, and 12, respectively. Although carboxylate groups are fully ionized in a strongly alkaline medium, an increase in the concentration of K^+ or other counter-ions in the solution screens the charge of the $–COO^-$ groups.

This resulted in a reduction of both the electrostatic repulsion between chains and the osmotic pressure difference between the hydrogel interior and the external solution. Furthermore, the alkaline environment—by altering the ionization state of active sites on the bentonite and kaolin surfaces and thereby strengthening polymer-mineral interactions—may also restrict the expansion of the polymer network.

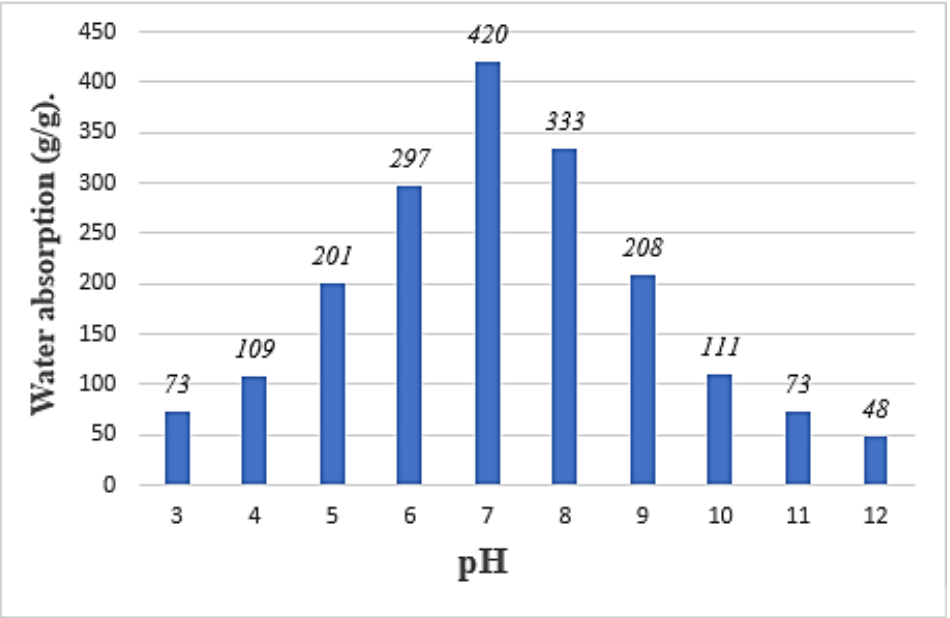


Figure 5. Effect of medium pH on the water absorbency of the hydrogel

The results indicate that the CMC-g-PMAA/bentonite-kaolin/urea hydrogel exhibits distinct pH-sensitive properties and that its optimal swelling medium is around pH 7.

To model soil salinization, the swelling stability of the material was investigated at room temperature in solutions of mono- and multivalent salts at various concentrations. The swelling behavior of the CMC-g-PMAA/bentonite-kaolin/urea composite hydrogel was examined in 1–4 % NaCl, $CaCl_2$, and $AlCl_3$ solutions. The swelling capacity in NaCl solution was 138 g/g at 1 %, 103 g/g at 2 %, 77 g/g at 3 %, and 59 g/g at 4 %. In $CaCl_2$ solution, these values were 117, 96, 63, and 48 g/g, respectively, while in $AlCl_3$ solution, they were 109, 82, 51, and 43 g/g. As the salt

concentration increased from 1 % to 4 %, the hydrogel's swelling capacity decreased by 57.2 % in NaCl solution, 59.0 % in $CaCl_2$ solution, and 60.6 % in $AlCl_3$ solution. An increase in salt concentration raises the osmotic pressure and ionic strength of the external solution, thereby reducing the osmotic pressure difference between the hydrogel's interior and the external environment. At the same time, cations in the solution screen the negatively charged $–COO^-$ groups within CMC and PMAK, thereby weakening the electrostatic repulsion between the polymer chains [6, p. 5]. As a result, the polymer network contracts, and its water-absorbing capacity decreases. The effect of multivalent Ca^{2+} and Al^{3+} ions was stronger than that of Na^+ ions. While Na^+ primarily screens the charge of carboxylate groups, Ca^{2+} and—especially—Al^{3+} bind simultaneously to multiple $–COO^-$ groups, forming additional ionic bridges between polymer chains. Such secondary cross-links increase the density of the hydrogel network and limit swelling.

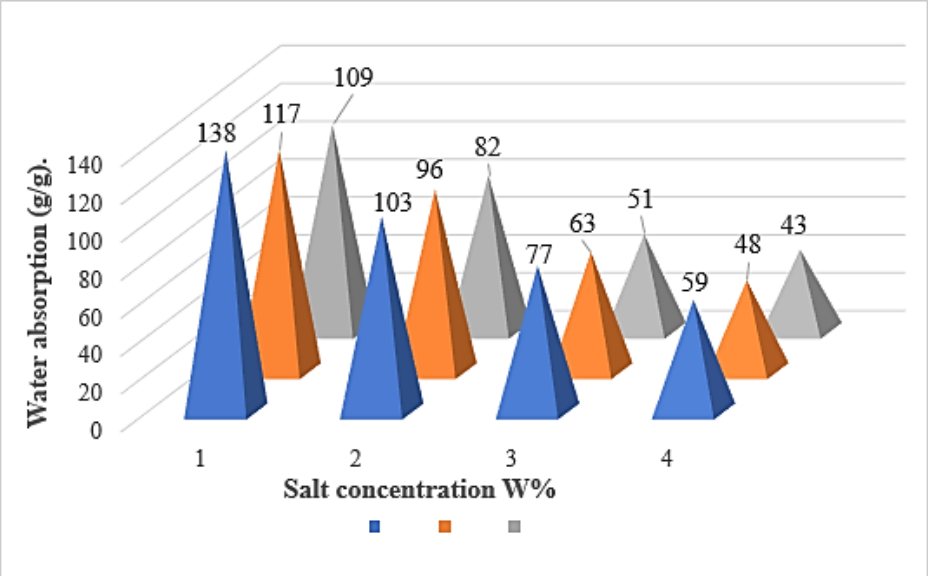


Figure 6. Effect of NaCl, $CaCl_2$, and $AlCl_3$ concentrations on the swelling capacity of the CMC-g-PMAA/bentonite–kaolin/urea hydrogel

The lowest values observed in the $AlCl_3$ solution are attributed to the high charge density of the Al^{3+} ion and its strong complex-forming ability. Furthermore, the hydrolysis of Al^{3+} ions can lower the solution pH, thereby promoting the protonation of $–COO^-$ groups to the –COOH form. Overall, the results indicate that the hydrogel retains relatively high swelling capacity in a medium containing monovalent Na^+ ions, whereas its water absorption decreases significantly in the presence of divalent Ca^{2+} and trivalent Al^{3+} ions.

Repeated water absorbency of the hydrogel. Repeated swelling–drying experiments were conducted to evaluate the economic efficiency and mechanical properties of the hydrogel. Fully swollen hydrogel samples were dried at 60°C until a constant mass was reached, then re-immersed in distilled water and kept there until maximum water absorption was attained. This process was repeated eight times, and the water absorption capacity was recorded after each cycle. While the water absorbency of the hydrogel was 420 g/g in the first cycle, it decreased to 381, 324, 277, 239, 168, 102, and 77 g/g, respectively, in the subsequent cycles. The results indicate a steady decline in water absorbency after each swelling–drying cycle. By the fifth cycle, the composite retained

56.9 % of its initial water absorption capacity. From the sixth cycle onwards, the decline accelerated, and by the eighth cycle, water absorption had dropped to 77 g/g. This represents an 81.7 % decrease compared to the initial value.

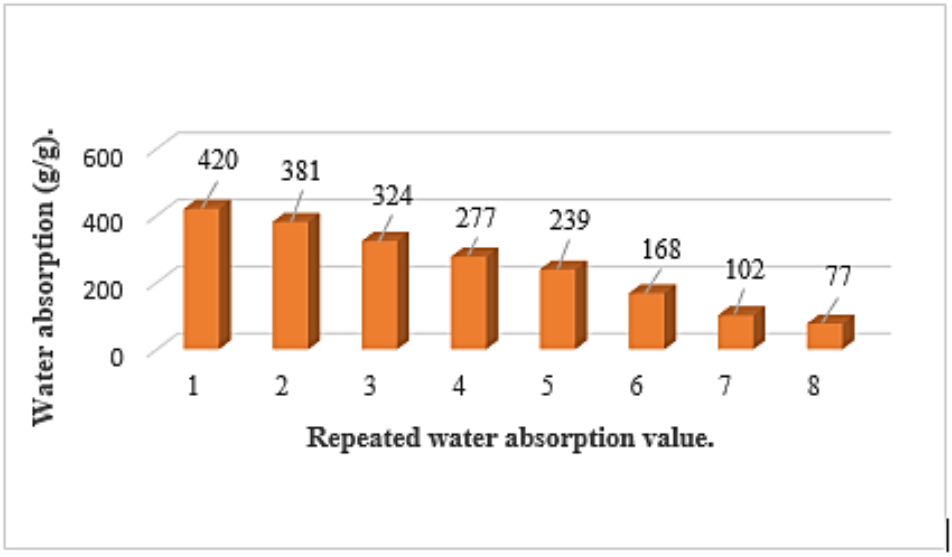


Figure 7. Repeated water absorbency of the hydrogel

The decrease in water absorption is attributed to the densification of polymer chains during repeated drying, the partial closure of pores, the reformation of hydrogen bonds, and the restriction of the ability of certain hydrophilic groups to interact with water. Nevertheless, the hydrogel's water absorption of 77 g/g in the eighth cycle indicates that its three-dimensional network structure has not completely collapsed and that it possesses a certain degree of reusability. The obtained results indicate that the period of highly efficient reuse of the composite is primarily limited to the initial 4–5 cycles.

Slow-release characteristics of urea fertilizer. The practical significance of the synthesized CMC-g-PMAA/bentonite–kaolin/urea composite in agriculture was evaluated based on its ability to release nutrients into the soil steadily over an extended period.

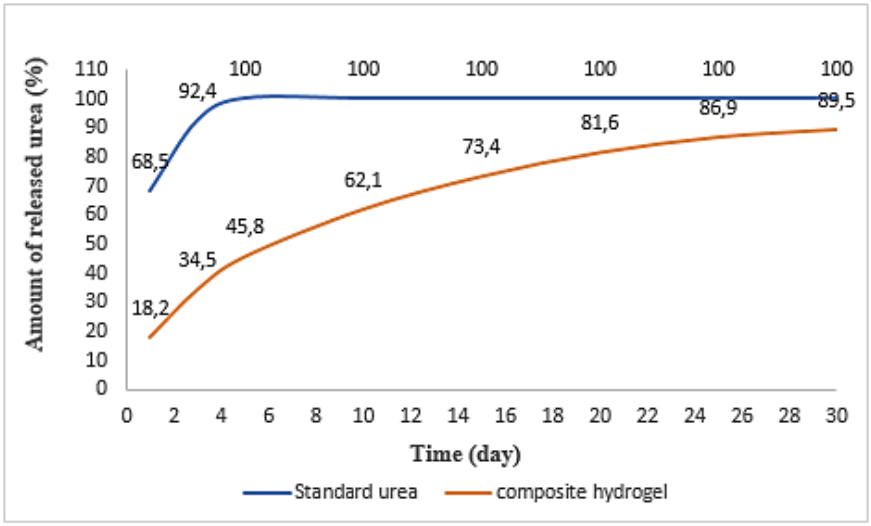


Figure 8. Urea release dynamics

The fertilizer release process was studied under soil conditions at room temperature and compared with ordinary crystalline urea.

Ordinary urea, used as a control sample, lost 68.5 % of its mass within the first day and 100 % by the fifth day due to its high water solubility. Such rapid leaching from the soil can prevent plants from fully absorbing the nutrient and lead to groundwater contamination. In contrast, the release of urea incorporated into the composite hydrogel matrix via an *in situ* method was significantly slowed down. While an initial «burst» effect was partially observed—with 34.5 % of the fertilizer released during the first three days—the process proceeded at a steady rate thereafter. Specifically, 73.4 % of the total urea was released by the 15th day, and 89.5 % by the end of the 30th day. This deceleration in fertilizer release is attributed to two factors: first, hydrogen bonding between the carboxylate ($–COO^-$) groups of the polymer network and the amide ($–NH_2$) groups of the urea; and second, the presence of bentonite and kaolin, which reduce the size of the voids between polymer chains, thereby restricting water ingress and lengthening the diffusion path for urea molecules. To gain a more comprehensive understanding of the urea release mechanism, the initial stages of the process (total release ≤60 %) were modeled using the empirical Ritger–Peppas equation (Figure 8). The synthesized composite is considered a promising material that serves to reduce fertilizer waste while retaining moisture in the soil.

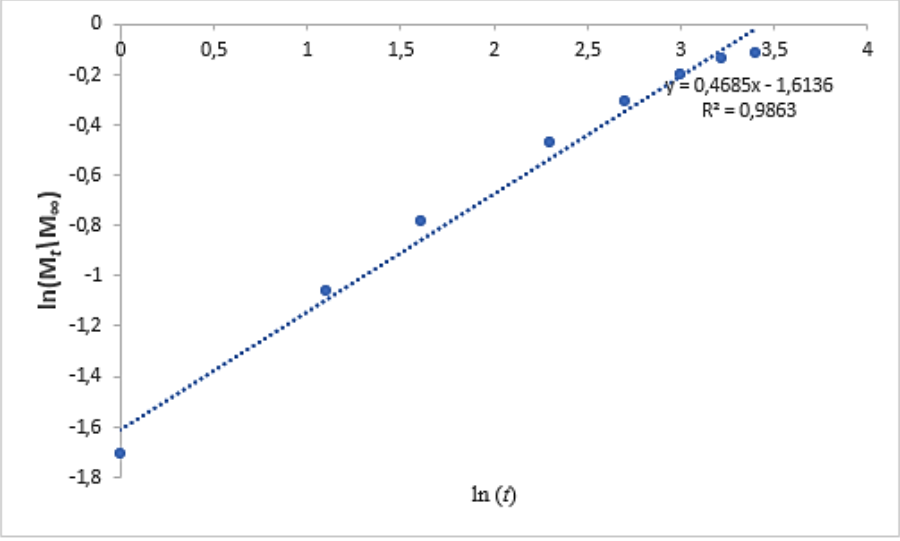


Figure 9. Analysis of the Ritger–Peppas kinetic model for urea release

Conclusion

In this study, a composite hydrogel with versatile properties was synthesized for agricultural applications, and its key characteristics were investigated. IR spectroscopy results demonstrated that polymethacrylic acid chains were grafted onto the CMC backbone, a cross-linked polymer network was formed with the aid of a cross-linking agent, and intermolecular interactions existed between the hydrogel and urea as well as minerals. TGA/DTA analyses revealed the presence of organic polymer chains and thermally stable mineral phases within the hydrogel. XRD analysis indicated the predominance of an amorphous phase and a weakening of the characteristic features of kaolin, bentonite, and urea within the polymer matrix. The hydrogel exhibited high water absorbency at pH 7, while its swelling capacity decreased as salt concentration and cation valence increased.

Repeated swelling–drying tests demonstrated that the hydrogel remained effective for the first 4–5 cyclesThe release of urea was slowed down compared to ordinary crystalline urea. Therefore, the developed composite hydrogel can be considered a promising agricultural material designed to retain soil moisture and ensure the controlled release of nitrogen fertilizers.

References

1. Elbarbary M., Abd El-Rehim H.A., El-Sawy N., Hegazy E.A., Soliman E.A. Radiation induced crosslinking of polyacrylamide incorporated low molecular weights natural polymers for possible use in the agricultural applications // Carbohydrate Polymers. – 2017. – Vol. 176. – P. 19–28. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.050.
2. Ismail H., Irani M., Ahmad Z. Starch-based hydrogels: present status and applications // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 2013. – Vol. 62, No. 7. – P. 411–420. – DOI: 10.1080/00914037.2012.719141.
3. Kaco H., Zakaria S., Razali N.F., Chia C.H., Zhang L., Jani S.M. Properties of cellulose hydrogel from Kenaf core prepared via pre-cooled dissolving method // Sains Malaysiana. – 2014. – Vol. 43, No. 8. – P. 1221–1229.
4. Kholmurodova S. et al. Obtaining organo-inorganic sorbent by modification of vermiculite and hydrolyzed polyacrylonitrile composite with melamine // International Journal of Engineering Trends and Technology. – 2024. – Vol. 72, No. 9. – P. 252–264. – DOI: 10.14445/22315381/IJETT. – URL: https://doi.
5. Kholmurodova S.A. et al. Obtaining organo-inorganic sorbents by modification of local Tebinbulok vermiculite // Universum: Technical Sciences. – 2022. – No. 4 (121). – P. 1–17. – URL: https://7universum.com/ru/tech/archive/item/17197.
6. Kholmurodova S.A. et al. Investigation of the properties of expanded vermiculite modified with acrylonitrile // Universum: Technical Sciences. – 2023. – No. 4 (109). – P. 1–5. – DOI: 10.32743/UniTech.2023.109.4.15258.
7. Kholnazarov B., Turaev Kh., Djalilov A. Synthesis of superabsorbent hydrogels based on starch copolymer/minerals powder // International Journal of Engineering Trends and Technology. – 2022. – Vol. 70, No. 12. – P. 351–358. – DOI: 10.14445/22315381/IJETT-V70I12P234.
8. Mahmud M., Daik R., Adam Z. Influence of poly(ethylene glycol) on the characteristics of γ-radiation-crosslinked poly(vinyl pyrrolidone)-low molecular weight chitosan network hydrogels // Sains Malaysiana. – 2018. – Vol. 47, No. 6. – P. 1189–1197. – DOI: 10.17576/jsm-2018-4706-14.
9. Rasoulzadeh M., Namazi H. Carboxymethyl cellulose/graphene oxide bio-nanocomposite hydrogel beads as anticancer drug carrier agent // Carbohydrate Polymers. – 2017. – Vol. 168. – P. 320–326. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.03.014.
10. Samatov S.M., Turaev Kh.Kh., Kholnazarov B.A., Toshkulov A.Kh., Shukurov D.Kh., Kholboeva A.I., Samariddinov J.T., Abdurakhmonov S.T. Synthesis hydrogels based on starch-graft-acrylonitrile/bentonite // International Journal of Engineering Trends and Technology. – 2024. – Vol. 72, No. 11. – P. 371–379. – DOI: 10.14445/22315381/IJETT-V72I11P135.

11. Sirajuddin N.A., Jamil M.S.M., Lazim M.A.S.M. Effect of crosslink density and the healing efficiency of self-healing poly(2-hydroxymethyl methacrylate) hydrogel // E-Polymers. – 2014. – Vol. 14, No. 4. – P. 289–294. – DOI: 10.1515/epoly-2014-0036.
12. Spagnol C., Rodrigues F.H.A., Pereira A.G.B., Fajardo A.R., Rubira A.F., Muniz E.C. Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-g-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers // Cellulose. – 2012. – Vol. 19, No. 4. – P. 1225–1237. – DOI: 10.1007/s10570-012-9711-7.
13. Xiao C. Current advances of chemical and physical starch-based hydrogels // Starch/Stärke. – 2013. – Vol. 65, No. 1–2. – P. 82–88. – DOI: 10.1002/star.201200113.
14. Yom-Tov O., Seliktar D., Bianco-Peled H. PEG-thiol based hydrogels with controllable properties // European Polymer Journal. – 2016. – Vol. 74. – P. 1–12. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.11.002.
15. Yoshimura T., Yoshimura R., Seki C., Fujioka R. Synthesis and characterization of biodegradable hydrogels based on starch and succinic anhydride // Carbohydrate Polymers. – 2006. – Vol. 64, No. 2. – P. 345–349. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.12.023.
16. Zdanowicz M., Schmidt B., Spychaj T. Starch graft copolymers as superabsorbents obtained via reactive extrusion processing // Polish Journal of Chemical Technology. – 2010. – Vol. 12, No. 2. – P. 14–17. – DOI: 10.2478/v10026-010-0012-3.
17. Zhong K., Lin Z.T., Zheng X.L., Jiang G.B., Fang Y.S., Mao X.Y., Liao Z.W. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers // Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol. 92, No. 2. – P. 1367–1376. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.10.030.

GREEN CHEMISTRY AND RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES

Received: 23.09.2026
Accepted: 09.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 666.9

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23531

Resource-saving utilization of carbonate industrial waste in local quartz-based cement composites

Zokirov Xolbek Tillanazar ugli
PhD in Technical Sciences, Senior Lecturer
University of Business and Science
Uzbekistan, Namangan
E-mail: zokirovxolbek92@mail.ru

Abdullayev Olim Gulamjanovich
doctor of Technical Sciences (DSc)
Associate Professor, Department of Chemistry, Namangan State University
Uzbekistan, Namangan

Abduraximov Abdulaziz Abdusamat o‘g‘li
Secondary School No. 63 under the Chust District Department of Preschool and School Education
Uzbekistan, Namangan region, Almas town

Ресурсосберегающее использование карбонатных промышленных отходов в локальных кварцсодержащих цементных композитах

Зокиров Холбек Тилланазар угли
д-р филос.(PhD)
по техн. наукам, ст. преп., University of Business and Science
Республика Узбекистан, г. Наманган

Абдуллаев Олим Гуламжанович
д-р техн. наук (DSc)
доц. кафедры химии Наманганский государственный университет
Республика Узбекистан, г. Наманган

Библиографическое описание: Зокиров Х.Т.У., Абдуллаев О.Г., Абдурахимов А.А.У. Ресурсосберегающее использование карбонатных промышленных отходов в локальных кварцсодержащих цементных композитах // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23531

For citation: Zokirov X.T.U., Abdullayev O.G., Abduraximov A.A.O. Resource-saving utilization of carbonate industrial waste in local quartz-based cement composites // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23531

Абдурахимов Абдулазиз Абдусамат угли
общеобразовательная школа № 63 отдела дошкольного и школьного образования Чустского района
Республика Узбекистан, Наманганская область, г. п. Алмас

Abstract

This study investigates carbonate-containing solid waste generated at Ferganaazot JSC as a secondary mineral raw material for dry construction mixtures based on local quartz and cement binder. The objective was to substantiate the rational use of the carbonate technogenic product as a microfiller by considering its physicochemical and particle-size characteristics and its influence on the structure and strength of cement-quartz composites. The chemical composition of the waste was examined by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy using a Rigaku NEX CG EDXRF instrument, while structural and chemical features were evaluated by FTIR spectroscopy using a SHIMADZU IRSpirit spectrometer. Local quartz sand fractions of 1.25–2.50 and 0.16–0.31 mm were combined at a 70:30 ratio. Experimental results showed that a 10 % carbonate addition provides rational filling of intergranular voids, with a measured void content of 31.8 %. When carbonate flour obtained from the solid waste was introduced at 10 % of binder mass, the compressive strength of mixtures with binder-to-filler ratios from 1:5 to 1:3 increased by 6–12 % relative to the corresponding control specimens. These results substantiate the use of carbonate industrial waste as a functional microfiller in cement-based dry construction mixtures and provide a resource-saving approach that can reduce the demand for primary mineral raw materials while maintaining or improving the performance of the composite.

Аннотация

В работе исследована возможность ресурсосберегающего использования карбонатсодержащих твёрдых отходов АО «Ферганаазот» в качестве функционального микронаполнителя цементно-кварцевых сухих строительных смесей на основе местного кварцевого сырья. Цель исследования заключалась в установлении рационального содержания карбонатного продукта с учётом его физико-химических и дисперсных характеристик, а также влияния на плотность упаковки и прочность цементно-кварцевых композиций. Химический состав отхода исследовали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе Rigaku NEX CG EDXRF, структурно-химические особенности — методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе SHIMADZU IRSpirit, а гранулометрический состав — методом ситового анализа. В смесях использовали местный кварцевый песок фракций 1,25–2,50 и 0,16–0,31 мм в соотношении 70:30. Установлено, что при содержании карбонатного продукта 10 % показатель пустотности составил 31,8 %. При введении карбонатной муки в количестве 10 % от массы вяжущего прочность при сжатии композиций с отношением вяжущее:заполнитель от 1:5 до 1:3 повысилась на 6–12 % относительно соответствующих контрольных составов. Полученные результаты показывают, что исследованный техногенный карбонатный продукт может применяться как микронаполнитель в изученной системе сухих строительных смесей и позволяет частично вовлекать промышленный отход во вторичный материальный цикл.

Keywords: green chemistry, resource-saving technology, secondary raw material, waste valorization, carbonate microfiller, local quartz, cement composite.

Ключевые слова: зелёная химия, ресурсосберегающая технология, вторичное сырьё, утилизация отходов, карбонатный микронаполнитель, местный кварц.

Introduction

Resource-saving technologies for inorganic construction materials require both a reduction in the consumption of primary mineral resources and the technically justified utilization of industrial by-products. In dry construction mixtures, finely dispersed mineral additions can modify particle packing, intergranular voids and the formation of the hardened structure. Therefore, the use of chemically compatible secondary mineral products as fillers or microfillers is of practical interest, provided that their composition, dispersion and influence on performance are experimentally verified [1–4].

The present study considers carbonate-containing solid waste generated in the technological processes of Ferganaazot JSC. The research focuses on its physicochemical characterization and on determining a rational dosage for cement-quartz dry mixtures prepared with local quartz raw material. Particular attention is given to particle packing and compressive-strength changes because these parameters directly characterize the functional role of the carbonate microfiller.

Materials and Methods

The experimental program consisted of four stages: physicochemical characterization of the carbonate-containing industrial waste, determination of its particle-size distribution, evaluation of the packing characteristics of the quartz–carbonate system, and comparative determination of compressive strength. Local quartz sand fractions of 1.25–2.50 mm and 0.16–0.31 mm were combined at a mass ratio of 70:30. Portland cement was used as the binder, while C-3 plasticizer and hydroxyethyl cellulose were used as modifying additives. The carbonate-containing solid waste from Ferganaazot JSC was characterized by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy using a Rigaku NEX CG EDXRF spectrometer and by FTIR spectroscopy using a SHIMADZU IRSpirit instrument. Particle-size distribution was evaluated by sieve analysis.

In the particle-packing study, the carbonate product was investigated at addition levels up to 30 %, and the dosage corresponding to the lowest measured void content was selected for subsequent strength tests. A 10 % carbonate microfiller dosage relative to binder mass was used in the modified compositions. Control mixtures of the same binder-to-filler ratios contained no carbonate microfiller. Binder-to-filler ratios ranging from 1:5 to 1:3 were investigated, while the quartz fraction ratio was maintained at 70:30 in all comparative compositions. All control and carbonate-containing specimens were prepared and tested under identical conditions.

Compressive strength was determined on 20×20×20 mm cubic specimens after 28 days of curing in accordance with GOST 5802 – 86. The specimens were kept under normal conditions for the first 24 h and subsequently cured under the prescribed conditions for 27 days. Compressive-strength tests were performed using an AlfaX-050 testing machine.

Results and Discussion

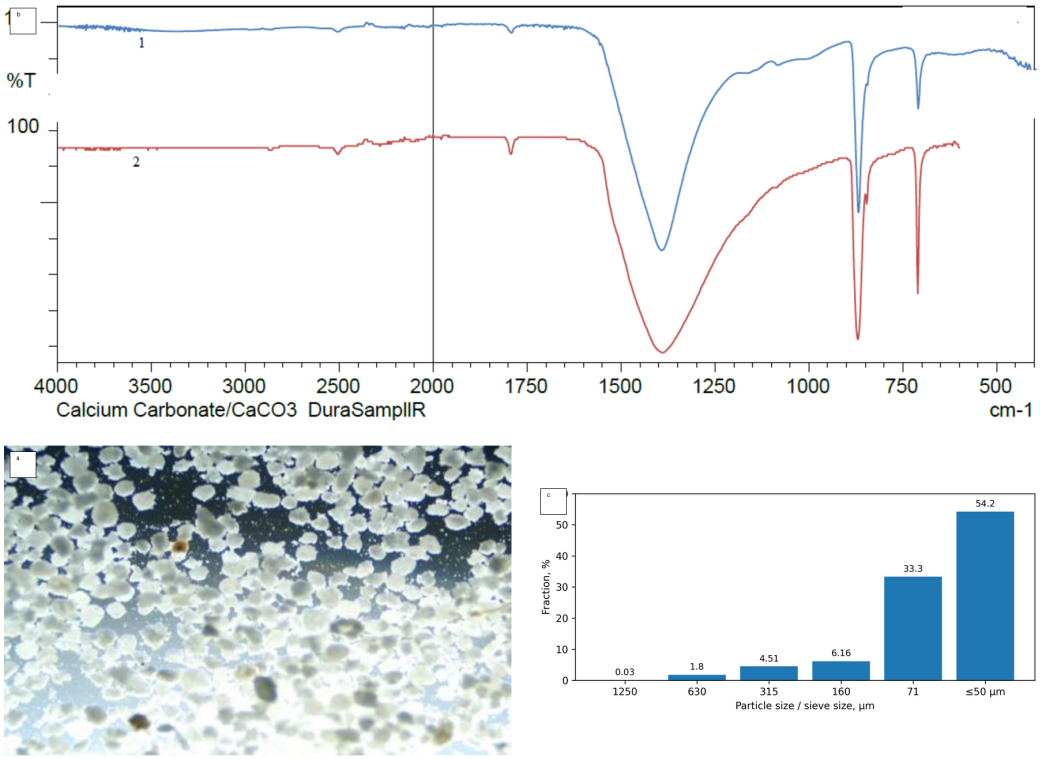


Figure 1. Physicochemical and particle-size characterization of the carbonate-containing industrial waste: (a) FTIR spectra of the investigated waste and $CaCO_3$ reference; (b) micrograph of the waste particles; (c) sieve particle-size distribution

The FTIR spectrum of the investigated waste shows absorption bands characteristic of carbonate groups, including intensive bands in the regions around 1400–1500, 875 and 710 cm^{-1}, which correspond well with the $CaCO_3$ reference spectrum shown in Figure 1a. The sieve analysis demonstrates the predominantly fine character of the material: 54.2 % of the particles belong to the ≤50 µm fraction and 33.3 % to the 71 µm fraction. Thus, approximately 87.5 % of the investigated material is concentrated in the finest particle-size classes up to 71 µm. Such a dispersed composition is favourable for the physical filling of voids between the larger quartz grains and provides a basis for considering the waste as a mineral microfiller rather than only as an inert secondary raw material.

The physicochemical analyses confirmed that the investigated industrial by-product is a carbonate-containing finely dispersed mineral material suitable for evaluation as a filler or microfiller. The combined EDXRF and FTIR investigations were used to characterize its chemical and structural features, while particle-size analysis established its dispersed state. In the packing experiments, the carbonate product was introduced as an additional fine fraction into a quartz system composed of the 1.25 – 2.50 and 0.16-0.31 mm fractions at a 70:30 ratio. The lowest experimentally established void content for the carbonate-containing system was 31.8 % at a 10 % addition. This dosage was therefore considered rational for further evaluation in cement-based compositions.

The packing results indicate that the effect of the carbonate addition is governed not only by its chemical nature but also by its role as a fine fraction in the granular system. A 10 % addition produced a void content of 31.8 %, supporting its selection as the rational level for the investigated system. This result is consistent with the use of finely dispersed mineral material to occupy part of the intergranular space between the coarser quartz particles[2,8].

Table 1. Summary of the main experimental results obtained at the rational carbonate microfiller dosage

Property	Control composition	Composition with carbonate microfiller	Observed effect
Carbonate microfiller dosage	0%	10% of binder mass	Rational investigated dosage
Void content in packing study	—	31.8%	Lowest measured value at the selected dosage
Binder-to-filler ratio	1:5–1:3	1:5–1:3	Identical comparative range
Compressive strength	Reference level	106–112% of control	Increase by 6–12%

The mechanical tests showed that introducing carbonate flour obtained from the solid waste at 10 % of binder mass increased compressive strength by 6-12 % relative to the corresponding control specimens when the binder-to-filler ratio varied from 1:5 to 1:3.

The effect observed at a 10 % carbonate dosage can be explained primarily by the particle-packing mechanism. Fine carbonate particles occupy part of the intergranular space between the two quartz fractions, producing a denser granular skeleton. This interpretation is supported by the experimentally measured void content of 31.8 % at the selected dosage. The increase in compressive strength by 6–12 % is therefore consistent with a reduction in ineffective void space and improved contact between the solid particles. Recent studies on finely dispersed limestone and calcium-carbonate additions also describe filling and nucleation effects as important mechanisms influencing the microstructure and mechanical behaviour of cementitious systems[11-14]. Fine carbonate particles can provide additional nucleation surfaces for cement hydration products and may promote the formation of a denser C–S–H-containing structure. Depending on particle size and cement composition, interaction of carbonate ions with aluminate phases may also lead to carboaluminate formation. However, the latter mechanisms were not directly verified in the present study by analysis of hydrated phases; therefore, they are considered possible contributing mechanisms rather than experimentally confirmed processes.

From a resource-saving perspective, the principal result is the experimentally substantiated possibility of returning a carbonate industrial by-product to material use as a functional microfiller. The proposed approach combines utilization of a secondary mineral resource with improved packing and a measurable increase in compressive strength. The conclusions are limited to the investigated raw materials, dosage range and mixture compositions; broader environmental benefits require a separate life-cycle assessment. [1, 2, 4]

Conclusion

The physicochemical and technological results substantiate the use of carbonate-containing solid waste from Ferganaazot JSC as a functional microfiller in cement-based dry construction mixtures containing local quartz. For the quartz fractions of 1.25–2.50 and 0.16–0.31 mm combined at a 70:30 ratio, a 10 % carbonate addition produced a void content of 31.8 %. When the carbonate microfiller was introduced at 10 % of binder mass, compressive strength increased by 6–12 % compared with the corresponding controls for binder-to-filler ratios from 1:5 to 1:3. These findings provide an experimentally supported basis for incorporating the carbonate by-product into resource-saving cement-quartz compositions.

References

1. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry // Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 114. – P. 2–26. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
2. John V.M., Damineli B.L., Quattrone M., Pileggi R.G. Fillers in cementitious materials – Experience, recent advances and future potential // Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 114. – P. 65–78. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.09.013.
3. Wang D., Shi C., Farzadnia N., Shi Z., Jia H., Ou Z. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 181. – P. 659–672. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat. 2018.06.075.
4. Panesar D.K., Zhang R. Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 251. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118866.
5. De Weerdt K., Ben Haha M., Le Saout G., Kjellsen K.O., Justnes H., Lothenbach B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41, No. 3. – P. 279–291. – DOI: 10.1016/j.cemconres. 2010.11.014.
6. Moon G.D., Oh S., Jung S.H., Choi Y.C. Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 135. – P. 129–136. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat. 2016.12.189.
7. Cao M., Ming X., He K., Li L., Shen S. Effect of macro, micro- and nano-calcium carbonate on properties of cementitious composites – A review // Materials. – 2019. – Vol. 12, No. 5. – DOI: 10.3390/ma12050781.
8. Bentz D.P., Ferraris C.F., Jones S.Z., Lootens D., Zunino F. Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance // Cement and Concrete Composites. – 2017. – Vol. 78. – P. 43–56. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.01.001.
9. Lothenbach B., Le Saout G., Gallucci E., Scrivener K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38, No. 6. – P. 848–860. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.01.002.

10. Zokirov X.T., Abdullaev O.G., Toshmatov Y.R. Prospects for using waste generated at “Ferganaazot” JSC as a filler in the production of gypsum dry construction mixtures // Fan va texnologiyalar taraqqiyoti. – 2025. – No. 2. – P. 78–82.
11. Rashad A.M. Effect of limestone powder on the properties of alkali-activated materials – A critical overview // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 356. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129188.
12. Han K., Shu X., Ran Q., Shi J., Zhang Z. Understanding the mechanisms behind the effects of limestone powder on microstructure evolution of cement paste // Journal of Sustainable Cement-Based Materials. – 2023. – Vol. 12, No. 8. – P. 995–1008. – DOI: 10.1080/21650373.2022.2144534.
13. Alyousef R., Abbass W., Aslam F., Gillani S.A.A. Characterization of high-performance concrete using limestone powder and supplementary fillers in binary and ternary blends under different curing regimes // Case Studies in Construction Materials. – 2023. – Vol. 18. – DOI: 10.1016/j.cscm.2023.e02058.
14. Li X., Cao M. Recent Developments on the Effects of Micro- and Nano-Limestone on the Hydration Process, Products, and Kinetics of Cement // Materials. – 2024. – Vol. 17, No. 9. – DOI: 10.3390/ma17092133.

BIOLOGY

BIOTECHNOLOGY AND BIONANOTECHNOLOGY

Received: 19.10.2026
Accepted: 30.10.2026
Published: 07.11.2026

УДК 632.937

DOI: 10.32743/UniChem.2026.149.11.23633

Screening of entomopathogenic fungal isolates of the genus Metarhizium under the conditions of Uzbekistan

Razikova Malikakhon Farrukhjon kizi
Doctoral student
Tashkent State Technical University named after Islam Karimov
Uzbekistan, Tashkent
ORCID: 0009-0006-6344-7370
E-mail: malikaxon.razikova2211@gmail.com
Khujamshukurov Nortoji Abdikholikovich
doctor of Biological Sciences, Professor
Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent
ORCID: 0000-0001-7807-4737.
E-mail: nkhujamshukurov@mail.ru
Kuchkarova Dilafruz Khurramovna
Associate Professor
Department of Engineering Utilities, Tashkent Institute of Architecture and Civil Engineering
Uzbekistan, Tashkent
ORCID: 0000-0003-0777-1126.
Khamroeva Nargiza Farkhod kizi
Doctoral Candidate, Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent

Библиографическое описание: Скрининг изолятов энтомопатогенных грибов рода Metarhizium в условиях Узбекистана // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Разикова М.Ф. кизи [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23633

For citation: Screening of entomopathogenic fungal isolates of the genus Metarhizium under the conditions of Uzbekistan // Universum: Chemistry and Biology : electronic scientific journal. Razikova M.F.K. et al. 2026. No. 11(149). Available at: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23633

Скрининг изолятов энтомопатогенных грибов рода *Metarhizium* в условиях Узбекистана

Разикова Маликахон Фаррухжон кизи
докторант
Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Хужамшукуров Нортожи Абдихоликович
д-р биол. наук, проф.
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Кучкарова Дилафруз Хуррамовна
доц.
Кафедра инженерных сетей и коммуникаций, Ташкентский архитектурно-строительный институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Хамроева Наргиза Фарход кизи
докторант
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Abstract

This study aimed to isolate and preliminarily identify entomopathogenic fungi of the genus *Metarhizium* under the environmental conditions of Uzbekistan and compare the insecticidal activities of selected isolates. Thirty-two fungal isolates were recovered from Tenebrio molitor adults exhibiting signs of mycosis. Preliminary taxonomic identification was performed using MALDI-TOF mass spectrometry with a filamentous-fungi reference library. Six isolates were assigned to the genus *Metarhizium* and subsequently examined in bioassays against fourth- and fifth-instar larvae of Galleria mellonella. Conidial and blastospore suspensions were tested at a concentration of 1.0×10^7 spores/mL over a 14-day observation period, with mortality corrected using Abbott's formula. The most active isolate was Meta-Uz-23. On day 14, larval mortality reached 94.42 ± 1.26 % following treatment with its conidial suspension and 96.65 ± 1.18 % following treatment with its blastospore suspension. For isolate Meta-Uz-24, the corresponding mortality values were 90.18 ± 1.62 % and 93.10 ± 1.65 %, respectively. Blastospores of the most active isolates generally produced a more rapid insecticidal response than conidia during the initial observation period. These findings identify Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 as promising candidates for further studies aimed at developing fungal biological control agents. However, genus-level identification based on MALDI-TOF MS should be confirmed by molecular methods, and the laboratory results require validation under application conditions. The study provides initial evidence of the potential of locally obtained entomopathogenic isolates for future biological control research.

Аннотация

Целью исследования являлось выделение и предварительная идентификация энтомопатогенных грибов рода *Metarhizium* в условиях Узбекистана, а также сравнительная оценка инсектицидной активности полученных изолятов. Из особей *Tenebrio molitor* с признаками микоза были выделены 32 грибных изолята. Предварительную идентификацию

проводили методом масс-спектрометрии MALDI-TOF MS с использованием референсной библиотеки филаментозных грибов. Шесть изолятов были отнесены к роду *Metarhizium* и изучены в биологических испытаниях на личинках *Galleria mellonella* IV–V возрастов. Активность конидиальных и бластоспоровых суспензий оценивали при концентрации 1,0 × 10^7 спор/мл в течение 14 суток; смертность корректировали по формуле Абботта. Наиболее выраженное действие продемонстрировал изолят Meta-Uz-23. На 14-е сутки смертность личинок при обработке его конидиями составила 94,42 ± 1,26 %, а при обработке бластоспорами — 96,65 ± 1,18 %. У изолята Meta-Uz-24 аналогичные показатели достигли 90,18 ± 1,62 % и 93,10 ± 1,65 % соответственно. При применении бластоспор развитие эффекта у наиболее активных изолятов происходило быстрее, чем при применении конидий. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности изолятов Meta-Uz-23 и Meta-Uz-24 для дальнейшего изучения и создания микробиологических средств защиты растений. Вместе с тем предварительное определение принадлежности к роду *Metarhizium* требует последующего подтверждения молекулярно-генетическими методами, а результаты лабораторных опытов — проверки в условиях практического применения. Работа расширяет сведения о местных изолятах энтомопатогенных грибов и служит основой для их дальнейшего технологического исследования.

Keywords: Metarhizium, entomopathogenic fungi, screening, conidia, blastospores, Galleria mellonella, biopesticides.

Ключевые слова: Metarhizium, энтомопатогенные грибы, скрининг, конидии, бластоспоры, Galleria mellonella, биопестициды.

Introduction

Under climate change, world agriculture faces very serious threats. Rising mean temperatures, soil degradation, water scarcity, expanding salinisation, the increasing number and impact of insect pests and diseases, and, in particular, the growing adaptation of microbial diseases to existing control products are leading to a sharp decline in the rate of food and feed production. Entomopathogenic fungi such as Beauveria bassiana or Metarhizium anisopliae, Isaria fumosorosea, Lecanicillium lecanii and Purpureocillium lilacinum have been regarded as the principal fungal sources for biopesticide production worldwide. Another important property of entomopathogenic fungi is their ability to colonise the area around plant roots [the rhizosphere] and thereby stimulate plant growth and development. The prospects for using fungi in agriculture are evaluated by several factors: in addition to stimulating plant growth and development, fungi increase plant tolerance to various stress factors and protect plants against phytopathogenic microorganisms and insect pests. Their bioremediation properties in mitigating stress factors under soil and climatic conditions are also highly valued, including reducing soil mineralisation [salinity], degrading heavy metals and converting salts into forms readily available for plant uptake. Research aimed at discovering new species and strains of entomopathogenic fungi, developing biological control agents based on them and introducing these agents into practice is therefore of great importance.

1. Literature review and research background

1.1. Biological control agents in world agriculture and their significance. The production of biological control agents based on fungi has several advantages [Razikova et al., 2026]. In addition to their entomopathogenic effect on insect pests of plants [Peng et al., 2021; Hyde et al., 2019; Wang et al., 2024; Razikova et al., 2026], fungi are distinguished by antifungal and antibacterial activity against a wide range of phytopathogens [Dara, 2019a; Pérez-Pizá et al., 2024; Liao et al., 2025; Razikova et al., 2026], nematicidal activity [Berhanu et al., 2024; Razikova et al., 2026] and bioherbicidal activity against weeds [Htet et al., 2022; Razikova et al., 2026] [Ayaz et al., 2023; Chaudhary et al., 2024; Razikova et al., 2026]. They are described as ecologically sustainable biopesticides that mitigate and reduce chemical [pesticide] resistance [Rauf, 2024; Wang et al., 2024; Diepenbrock et al., 2024; Razikova et al., 2026] and prevent soil and water pollution [Chaudhary et al., 2024; Diepenbrock et al., 2023; Ranadev et al., 2025; Saminathan et al., 2025; Razikova et al., 2026].

The mechanism of action of entomopathogenic fungi is explained mainly by antagonism (antibiotics, siderophores, pH changes, etc.) [Avis et al., 2001; Ansari et al., 2005; Vinale et al., 2008; Razikova et al., 2026], mycoparasitism [Németh et al., 1991; Howell, 2003; Razikova et al., 2026], hyperparasitism [Askary et al., 1998; Whipps et al., 2008; Benhamou et al., 2012; Razikova et al., 2026], competition for nutrients among microorganisms and with insects and nematodes [Alabouvette et al., 2009; Pedrini, 2018; Freimoser et al., 2019; Spescha et al., 2023; Puža et al., 2023; Barszczewska et al., 2025; Razikova et al., 2026], anabiosis [dormancy] [Ortiz-Urquiza et al., 2013; Zhao et al., 2016; Quesada-Moraga et al., 2022; Hong et al., 2023; Razikova et al., 2026] and endophytism [Ahsan et al., 2024; Razikova et al., 2026] [Razikova et al., 2026].

According to the literature, a number of primary and secondary products are used for the industrial cultivation of entomopathogenic fungi [Poveda et al., 2021; Manawasinghe et al., 2025; Razikova et al., 2026]. Although wheat bran is generally reported as the most widely used mass-production medium, rice bran and ground rice are also widely used in many countries [Razikova et al., 2026]. In studies conducted by researchers in India, the highest conidial yield was recorded on a ground-rice-based medium (25.2 ± 0.13 g/100 mL), whereas the lowest was recorded on rice bran (1.15 ± 0.1 g/100 mL) [Anitha et al., 2017; Razikova et al., 2026].

1.2. Entomopathogenic fungi of the genus Metarhizium and their significance in agriculture. The literature indicates that species of the genus Metarhizium such as M. anisopliae, M. guizhouense, M. pingshaense and M. taii have been studied most extensively [Bischoff et al., 2009; Razikova et al., 2026]; however, modern molecular-genetic methods have recently identified nearly 100 species, which are being widely studied [Bischoff et al., 2009; Fernández-Bravo et al., 2021; Razikova et al., 2026]. More than 700 fungal species belonging to about 90 genera have been reported as entomopathogens of insect pests, and the genera Beauveria (B. bassiana (Balsamo-Crivelli) Vuillemin), Metarhizium (M. anisopliae (Metschnikoff) Sorokin), Isaria (I. fumosorosea Wize), Lecanicillium (L. lecanii (Zimmerman) Viegas) and Hirsutella (H. thompsonii Fisher) are recognised as the most studied genera and as the basis of commercially introduced biopesticides [Chen et al., 2015; Bamisile et al., 2021; Razikova et al., 2026].

Depending on their feeding type, biopesticides based on entomopathogenic fungi have been recommended in the literature for the control of various insect pests, including arthropod pests [Dara, 2019; Razikova et al., 2026], aphids, locusts and thrips [Gulzar et al., 2021; Razikova et al., 2026], larvae [Wakil et al., 2017; Yasin et al., 2019; Razikova et al., 2026], noctuid moths [cutworms] [Ali et al., 2015; Tahir et al., 2019; Razikova et al., 2026], mites, mosquitoes, whiteflies and fruit flies [Dong et al., 2016; Bamisile et al., 2020; Canassa et al., 2020; Usman et al., 2020; Razikova et al., 2026]. Some studies have also reported improvements in soil structure and microbiota, easier uptake of nutrients and water by plants and stimulation of the plant immune system [Sasan et al., 2012; Jaber et al., 2014; Behie et al., 2015; Jaber et al., 2018; Razikova et al., 2026]. It has also been established that the use of entomopathogenic fungi in plant protection increases plant tolerance to chemical pesticides [Bamisile et al., 2021; Razikova et al., 2026]. The most frequently studied targets include arthropod insect pests (*Bemisia argentifolii*, *Bombyx mori*, *Brevicoryne brassicae*, *Cetonia aurata*, *Choristoneura fumiferana*, *Coptotermes formosanus*, *Culex pipiens*, *Delia antigena*, *Drosophila melanogaster*, *Empoasca vitis*, *Epilachna sparsa*, *Galleria mellonella*, *Heliothis virescens*, *Manduca sexta*, *Musca domestica*, *Myzus persicae*, *Oryctes rhinoceros*, *Otiorhynchus sulcatus*, *Phaedon cochlearia*, *Plutella xylostella*, *Rhagoletis pomonella*, *Rhopalosiphum padi*, *Schistocerca gregaria*) [Pedras et al., 2002; Pedras et al., 2003; Razikova et al., 2026].

1.3. Significance of entomopathogenic fungi as biofertilisers. As noted above, it has been widely shown that entomopathogenic fungi applied as protective agents simultaneously act on plants as biofertilisers [Razikova et al., 2026]. Entomopathogenic fungi applied to plants produce phytohormones that promote plant growth and development, thereby stimulating plant growth and the ability to withstand stress factors [Razikova et al., 2026]. According to the literature, by producing phytohormones such as auxin [Dutta et al., 2014; Razikova et al., 2026], gibberellic acid [Khan et al., 2014; Razikova et al., 2026], cytokinin [Kang et al., 2012; Razikova et al., 2026] and indole-3-acetic acid [Gao et al., 2017; Razikova et al., 2026], entomopathogenic fungi stimulate metabolic synthesis in the plant, activate plant cell division, promote the development of fibrous roots and the root system, accelerate seed germination, and regulate pigment formation and photosynthesis [Gao et al., 2017; Bamisile et al., 2021; Razikova et al., 2026].

1.4. Safety aspects of the use of entomopathogenic fungi. The steadily increasing number of insect pest species in nature and the heavy saturation of soil microbiota with phytopathogens are reducing crop production by up to 50 % [Razikova et al., 2026]. This, in turn, is increasing the share of chemical products used [Razikova et al., 2026]. Chemical pesticides adversely affect the environment, soil composition and human health, causing sharp increases in allergies, blood disorders, infectious diseases and immune deficiencies in humans. They also reduce the export [import] potential of agricultural products [Razikova et al., 2026].

Analysis of systematic scientific and applied studies on the biological plant protection and plant growth-promoting effects of entomopathogenic fungi has revealed several problems [Smagghe et al., 2023; Vivekanandhan et al., 2024a; Shahbaz et al., 2024; Razikova et al., 2026]. In particular, besides their beneficial properties as insecticides and biofertilisers in agriculture, the widespread dissemination of entomopathogenic fungi in the environment may lead to a number of unexpected consequences [Kumar et al., 2024; Vivekanandhan et al., 2024b; Razikova et al., 2026]. When entomopathogenic fungi are applied directly to crops, their spores (blastospores, conidia) may land

on agricultural produce; the fungus may then use this produce as a growth substrate and release into it metabolites that can cause allergic reactions in humans [Zimmermann, 2007; Razikova et al., 2026].

Metarhizium, one of the most widely used genera of entomopathogenic fungi, has been shown to synthesise six types of destruxins (A, B, E, A_1, A_2, B_1) and cytochalasins (C and D) [Zimmermann, 2007; Strasser et al., 2000; Vey et al., 2000; Razikova et al., 2026]. In addition, new antibiotics with insecticidal properties, hydroxyfungerins A and B, have been isolated from the culture broth of *Metarhizium* sp. strain FKI-1079 [Uchida et al., 2005; Razikova et al., 2026] and shown to have inhibitory activity against brine shrimp (*Artemia salina*). Two new mutagenic metabolites, NG-391 and NG-393, have also been found in the fermentation extract of *M. anisopliae* [Krasnoff et al., 2006; Razikova et al., 2026].

It is known from the literature that destruxin production by entomopathogenic fungi depends on specific conditions, the composition of the culture medium and the mode of cultivation (liquid or solid); in addition, the method of storing the fungi directly affects destruxin synthesis [Razikova et al., 2026]. In most studies, increased destruxin synthesis was observed mainly on peptone- and rice-based media, whereas no destruxin production was observed on solid Czapek-Dox medium [Wang et al., 2004; Razikova et al., 2026]. It has also been reported that the amount of destruxin produced by *M. anisopliae* does not determine its insecticidal activity, indicating that destruxin is not the sole determinant of its pathogenicity [Amiri-Besheli et al., 2000; Wang et al., 2004; Zimmermann, 2007; Razikova et al., 2026]. Thus, the single most reliable safety argument for the use of entomopathogenic fungi is that, under natural conditions, they produce toxins in very small amounts that are insignificant in terms of toxicity [Razikova et al., 2026].

Furthermore, questions arising from the wide use of entomopathogenic fungi in agriculture, such as their relationships with symbiotic soil bacteria and their synergism and antagonism with beneficial microbiota, have not yet been fully resolved [Razikova et al., 2026]. In addition, the naturally variable character of the factors that directly affect the efficacy of biopesticides based on entomopathogenic fungi (soil moisture, temperature, nutrient sources, etc.) is a major obstacle to their effective performance [Razikova et al., 2026]. Therefore, promoting and widely introducing the use of secondary rather than primary products of entomopathogenic fungi may serve as a comparatively safe and effective approach [Razikova et al., 2026].

It has also been demonstrated that volatile organic compounds of the entomopathogenic fungus *B. bassiana*, and pure compounds such as 2,3-butanediol, acetoin, dimethyl disulfide, C16-dimethylamine, 6-pentyl-2H-pyran-6-one and 3-methylbutanol from microorganisms such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus methylotrophicus*, *Pseudomonas stutzeri*, *Arthrobacter agilis*, *Trichoderma atroviride* and *Cladosporium halotolerans*, can be used to obtain elicitors that promote growth and development in various plants, as well as biopesticides against phytopathogens [Razikova et al., 2026]. Moreover, the combined application of the entomopathogenic fungi *B. bassiana* and *M. anisopliae* has been reported to show high activity against *Spodoptera frugiperda* larvae, to stimulate the growth and development of cucumber plants and improve their biochemical composition, and to prevent root rot (*Rhizoctonia solani*) [Adame-Garnica et al., 2026; Razikova et al., 2026]. The fungi *B. bassiana* and *Trichoderma atroviride* have also been found to synthesise 3-methylbutanol, which is active against insect pests and phytopathogens [Batool et al., 2020; Razikova et al., 2026].

Worldwide, the cultivation of agricultural products using large amounts of chemical fertilisers and pesticides is causing severe environmental damage and serious ecological problems related to human health [Razikova et al., 2026]. The wide use of biofertilisers in agricultural production is of great importance not only for producing ecologically clean products but also for controlling the transfer of heavy metals from soil into the final product [Razikova et al., 2026]. In recent years, the sharp development of organic agriculture has been driven by the adverse effects on human health of the quality of products grown by conventional methods, including their chemical composition, residues of applied chemicals in fruits and produce, and the accumulation of excessively applied mineral fertilisers in products [Razikova et al., 2026]. This, in turn, calls for the wide use of biopesticides, including entomopathogenic fungi, and for promoting the production of indigenous biopesticides for the domestic market and their wide introduction into practice [Razikova et al., 2026].

2. Materials and Methods

2.1. Microbiological sources. The main objects of the study were mycological isolates obtained from samples of the beetle *Tenebrio molitor* (Coleoptera) naturally infected and showing signs of mycosis, collected in the territory of the Tashkent State Forestry Enterprise (Adolat mahalla, Tuyabuguz settlement, Urtachirchik district, Tashkent region). The isolates were identified with a MALDI-TOF MS system (against *Metarhizium anisopliae*, *Metarhizium robertsii*, *Beauveria bassiana*, *Beauveria brongniartii*, *Trichoderma harzianum*, *Trichoderma viride* and *Trichoderma atroviride*).

2.2. Culture media used for the cultivation of fungal isolates

Czapek-Dox medium (g/L): distilled water, 1.0 [L]; sucrose, 30.0; $NaNO_3$, 2.0; K_2HPO_4, 1.0; $MgSO_4$, 0.5; KCl, 0.5; $FeSO_4$, 0.01; agar, 15.0; pH 7.3 ± 0.2. Sterilisation was performed at a pressure of 1 atm at 121 °C for 20 min.

Sabouraud medium (g/L): distilled water, 1.0 [L]; glucose, 40.0; peptone, 10.0; agar, 18.0; pH 6.5 ± 1. Sterilisation was performed at a pressure of 0.5 atm at 121 °C for 20 min.

Mandels medium: KH_2PO_4, 2.0 g/L; $(NH_4)_2SO_4$, 1.4 g/L; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.0027 g/L; $MnSO_4 \cdot H_2O$, 0.0016 g/L; $ZnSO_4 \cdot H_2O$, 0.0014 g/L; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.0037 g/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.6 g/L; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.4 g/L; peptone, 0.75 g/L; urea, 0.3 g/L; and glucose, 30 g/L; pH 4.8. Sterilisation was performed at 121 °C for 20 min.

Potato dextrose agar (PDA): distilled water, 1.0 [L]; starch or sucrose, 10.0–30.0; $NaNO_3$, 9.2; KCl, 0.5; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.5 g/L; KH_2PO_4, 1.0; $FeSO_4$, 0.01; agar, 20.0–30.0; pH 4.9–5.2. Sterilisation was performed at a pressure of 1 atm at 121 °C for 20 min.

2.3. Identification by MALDI-TOF MS. Pure cultures of the micromycete isolates obtained in this study were identified to genus and species level using a *Microflex LT/SH* MALDI-TOF mass spectrometer (Bruker Daltonics, Germany) equipped with a nitrogen laser [Normand et al., 2017; Wilkendorf et al., 2020]. Because the thick hydrophobic protein layer of mature spores and the polysaccharides of solid culture media impair desorption, protein extraction was performed only from young vegetative mycelial biomass grown in liquid culture. To obtain biomass, actively growing young vegetative mycelium was taken from the edge of a colony on an agar plate and

inoculated into 1.0 mL of liquid Sabouraud dextrose broth (SDB; pH 5.6 ± 0.2), ensuring that no agar particles or mature spores were carried into the medium. Samples were incubated statically at 28 °C for 36–72 h, and the absence of conidiogenesis was checked by microscopy. Conserved ribosomal proteins (*m/z* 2000–20000 Da) were extracted using a full ethanol–formic acid extraction protocol. Mycelial biomass from the liquid culture was pelleted by centrifugation at 14000 rpm (16000 × *g*) for 5 min and washed with deionised water (Milli-Q, 18.2 MΩ·cm). The mycelial pellet was homogenised in a mixture of 900 µL absolute ethanol and 300 µL water; the ethanol was then removed completely by centrifugation, and the pellet was dried at room temperature. Depending on the biomass volume, 20–50 µL of 70 % formic acid was added to the dried pellet and mixed by mechanical grinding. Pure acetonitrile was then added at a 1:1 ratio, and the mixture was centrifuged at 14000 rpm (4 °C, 5 min). After the cell debris had settled at the bottom of the tube, the clear supernatant rich in extracted proteins was collected separately. A 1.0 µL aliquot of the protein supernatant was spotted in triplicate onto a Bruker MSP 96 steel target plate and allowed to dry. The dried spot was overlaid with 1.0 µL of saturated α-cyano-4-hydroxycinnamic acid (HCCA) matrix solution to allow co-crystallisation. The instrument was calibrated with the Bacterial Test Standard (BTS) (mass deviation ≤ 300 ppm). Mass spectra were acquired in linear positive ion mode (Linear Positive Mode; laser frequency 60 Hz) over the *m/z* range 2000–20000 Da, summing at least 240–300 laser shots per spot. The spectral data were processed with MALDI Biotyper Compass software and compared with a specialised reference database (Bruker Filamentous Fungi Library). The reliability of identification was assessed using the system's standard logarithmic score (Log Score Value): scores ≥ 2.000 confirmed identification at species level, scores of 1.700–1.999 at genus level, and results < 1.700 were considered unreliable, in which case the extraction was repeated.

2.4. Determination of entomopathogenic activity. Insect mortality and insecticidal activity were calculated using the conventional Abbott formula [Abbott, 1925]:

$$\text{Insecticidal activity (biological efficacy)}, \% = \frac{T - N}{100 - N} \times 100$$

where *T* is the mortality observed in the treatment, %; and *N* is the natural mortality observed in the control, %.

3. Results and Discussion

3.1. Screening of *Metarhizium* entomopathogenic fungi. Entomopathogenic fungi such as *Beauveria bassiana* or *Metarhizium anisopliae*, *Isaria fumosorosea* (*Paecilomyces fumosoroseus*), *Lecanicillium lecanii* (*Verticillium lecanii*) and *Purpureocillium lilacinum* (*Paecilomyces lilacinus*) have been regarded as the principal fungal sources for biopesticide production worldwide [Xie et al., 2019; Park et al., 2012; Sasan et al., 2012].

Another important property of entomopathogenic fungi is their ability to colonise the area around plant roots and thereby stimulate plant growth and development [Venkatesh et al., 2022; Yinmei et al., 2022]. The prospects for using fungi in agriculture are evaluated by several factors: in addition to stimulating plant growth and development [Hossain et al., 2017; 2020; Thambugala et al., 2020], fungi increase plant tolerance to various stress factors and protect plants against

phytopathogenic microorganisms and insect pests [Thambugala et al., 2020, 2022; Adedayo et al., 2023]. Their bioremediation properties in mitigating stress factors under soil and climatic conditions are also highly valued, including reducing soil mineralisation, degrading heavy metals and converting salts into forms readily available for plant uptake [Kim et al., 2013; Baron et al., 2018, 2021].

The production of biological control agents based on fungi has several advantages. In addition to their entomopathogenic effect on insect pests of plants [Peng et al., 2021; Hyde et al., 2019; Wang et al., 2024], fungi are distinguished by antifungal and antibacterial activity against a wide range of phytopathogens [Dara, 2019a; Pérez-Pizá et al., 2024; Liao et al., 2025], nematicidal activity [Berhanu et al., 2024] and bioherbicidal activity against weeds [Htet et al., 2022] [Ayaz et al., 2023; Chaudhary et al., 2024]. They are described as ecologically sustainable biopesticides that mitigate and reduce chemical resistance [Rauf, 2024; Wang et al., 2024; Diepenbrock et al., 2024] and prevent soil and water pollution [Chaudhary et al., 2024; Diepenbrock et al., 2023; Ranadev et al., 2025; Saminathan et al., 2025].

It has also been established that the use of entomopathogenic fungi in plant protection increases plant tolerance to chemical pesticides [Bamisile et al., 2021]. Nevertheless, the use of entomopathogenic fungi in local agricultural practice remains low. Local manufacturers of insecticidal biopesticides mainly offer a few products based on the entomopathogenic fungus *Beauveria bassiana*, and no biopesticides based on *Metarhizium* entomopathogenic fungi are among the products offered [Razikova et al., 2026].

The development of biopesticides based on *Metarhizium* entomopathogenic fungi and their use in agricultural practice are therefore of considerable scientific and practical importance. The aim of the present study was to isolate *Metarhizium* entomopathogenic fungi from insect pests under local conditions and to screen the isolates for biological activity.

During field surveys conducted under local conditions, isolates were obtained from samples of the beetle *Tenebrio molitor* (Coleoptera) naturally infected and showing signs of mycosis in the territory of the Tashkent State Forestry Enterprise (Adolat mahalla, Tuyabuguz settlement, Urtachirchik district, Tashkent region). The isolates were preliminarily identified by MALDI-TOF MS (matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry) by comparison with the standard spectra available in the Bruker Filamentous Fungi Library database (*Metarhizium anisopliae*, *Metarhizium robertsii*, *Beauveria bassiana*, *Beauveria brongniartii*, *Trichoderma harzianum*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma atroviride*) (Table 1).

Preliminary MALDI-TOF MS identification of the fungal isolates obtained from *T. molitor* adults showing signs of mycosis revealed that the 32 isolates belonged to the genera *Fusarium*, *Trichoderma*, *Alternaria*, *Metarhizium*, *Aspergillus* and *Beauveria* (Table 1).

These results showed that the micromycetes isolated from *T. molitor* adults were taxonomically heterogeneous and comprised fungi of different genera.

Among the isolates obtained, the genera *Fusarium* sp. and *Trichoderma* sp. occurred more frequently than the other fungal genera, each accounting for 8 isolates, or 25.0 % of all isolates. The genera *Alternaria* sp. and *Metarhizium* sp. were each represented by 6 isolates (18.75 % each), whereas *Aspergillus* sp. and *Beauveria bassiana* occurred relatively rarely in the samples examined, each being represented by 2 isolates (6.25 %).

Table 1. Preliminary identification by MALDI-TOF MS of fungal isolates obtained from Tenebrio molitor adults

No.	Isolate	log(score) ≥ 2.00: species level	log(score) 1.70–1.99: genus level	No.	Isolate	log(score) ≥ 2.00: species level	log(score) 1.70–1.99: genus level
1	Meta-Uz-01	–	*Fusarium* sp.	17	Meta-Uz-17	–	*Alternaria* sp.
2	Meta-Uz-02	*Beauveria bassiana*	–	18	Meta-Uz-18	*Beauveria bassiana*	–
3	Meta-Uz-03	–	*Aspergillus* sp.	19	Meta-Uz-19	–	*Fusarium* sp.
4	Meta-Uz-04	–	*Trichoderma* sp.	20	Meta-Uz-20	–	*Aspergillus* sp.
5	Meta-Uz-05	–	*Trichoderma* sp.	21	Meta-Uz-21	–	*Fusarium* sp.
6	Meta-Uz-06	–	*Trichoderma* sp.	22	Meta-Uz-22	–	*Alternaria* sp.
7	Meta-Uz-07	–	*Trichoderma* sp.	23	Meta-Uz-23	–	*Metarhizium* sp.
8	Meta-Uz-08	–	*Alternaria* sp.	24	Meta-Uz-24	–	*Metarhizium* sp.
9	Meta-Uz-09	–	*Fusarium* sp.	25	Meta-Uz-25	–	*Trichoderma* sp.
10	Meta-Uz-10	–	*Metarhizium* sp.	26	Meta-Uz-26	–	*Alternaria* sp.
11	Meta-Uz-11	–	*Fusarium* sp.	27	Meta-Uz-27	–	*Fusarium* sp.
12	Meta-Uz-12	–	*Alternaria* sp.	28	Meta-Uz-28	–	*Metarhizium* sp.
13	Meta-Uz-13	–	*Metarhizium* sp.	29	Meta-Uz-29	–	*Trichoderma* sp.
14	Meta-Uz-14	–	*Trichoderma* sp.	30	Meta-Uz-30	–	*Fusarium* sp.
15	Meta-Uz-15	–	*Metarhizium* sp.	31	Meta-Uz-31	–	*Alternaria* sp.
16	Meta-Uz-16	–	*Trichoderma* sp.	32	Meta-Uz-32	–	*Fusarium* sp.

Note: “–”, no result at the corresponding identification level.

Fungi of the genera *Fusarium* and *Trichoderma* accounted for 50.0 % of all isolates obtained from the samples examined, whereas the combined share of the genera *Alternaria* and *Aspergillus* was 25.0 %. In the MALDI-TOF MS analysis, 2 of the 32 isolates, namely Meta-Uz-02 and Meta-Uz-18, were identified at species level as *Beauveria bassiana*. All remaining 30 isolates were identified at genus level as belonging to *Fusarium* sp., *Trichoderma* sp., *Alternaria* sp., *Metarhizium* sp. and *Aspergillus* sp. Because 6.25 % of the isolates were identified at species level and 93.75 % at genus level, it was concluded that the taxonomic position of these isolates needs to be confirmed by molecular-genetic methods.

In line with the aim of the study, isolates Meta-Uz-10, Meta-Uz-13, Meta-Uz-15, Meta-Uz-23, Meta-Uz-24 and Meta-Uz-28 were specifically noted as belonging to the genus *Metarhizium*. These 6 isolates accounted for 18.75 % of all isolates obtained. As these isolates belong to the entomopathogenic fungi, it is appropriate to screen them for insecticidal activity.

3.2. Screening of Metarhizium isolates for conidial activity

In line with the aim of the study, isolates Meta-Uz-10, Meta-Uz-13, Meta-Uz-15, Meta-Uz-23, Meta-Uz-24 and Meta-Uz-28, selected from the 32 isolates as belonging to the genus Metarhizium on the basis of preliminary identification, were screened by assessing their insecticidal activity against the greater wax moth (Galleria mellonella Linnaeus, 1758) (Table 2; Figs. 3.1–3.4).

Table 2. Insecticidal activity of conidial suspensions of Metarhizium isolates against greater wax moth (G. mellonella L.) larvae

No.	Isolate	Day 3	Day 5	Day 7	Day 10	Day 12	Day 14
1	Control (0.05% Tween 80)	0.0 ± 0.0^{c}	1.12 ± 0.45^{d}	2.24 ± 0.72^{d}	3.15 ± 0.94^{d}	3.85 ± 1.02^{e}	4.22 ± 1.15^{e}
2	Meta-Uz-10	4.18 ± 1.05^{bc}	18.74 ± 2.10^{bc}	38.92 ± 2.86^{b}	56.35 ± 3.18^{b}	67.10 ± 2.75^{b}	72.64 ± 2.32^{b}
3	Meta-Uz-13	2.10 ± 0.85^{c}	11.45 ± 1.72^{c}	26.18 ± 2.45^{c}	39.72 ± 3.10^{c}	48.65 ± 2.90^{c}	54.30 ± 2.64^{c}
4	Meta-Uz-23	16.34 ± 1.82^{a}	48.15 ± 2.64^{a}	74.68 ± 3.11^{a}	86.52 ± 2.45^{a}	91.84 ± 1.73^{a}	94.42 ± 1.26^{a}
5	Meta-Uz-15	0.0 ± 0.0^{c}	6.85 ± 1.42^{cd}	17.40 ± 2.15^{c}	28.62 ± 2.74^{c}	36.15 ± 2.95^{d}	41.80 ± 2.58^{d}
6	Meta-Uz-24	12.85 ± 1.54^{a}	41.20 ± 2.85^{a}	68.45 ± 3.24^{a}	81.14 ± 2.68^{a}	87.36 ± 2.05^{a}	90.18 ± 1.62^{a}
7	Meta-Uz-28	7.42 ± 1.20^{b}	25.60 ± 2.34^{b}	49.15 ± 3.42^{b}	64.80 ± 2.95^{b}	73.52 ± 2.40^{b}	78.25 ± 2.15^{b}

Note: Larval mortality (%) by day of observation. Mortality in the treatments was calculated using the Abbott formula with correction for the control and expressed as M ± m; n = 5; 30 larvae were used per replicate. The experiments were conducted on fourth- to fifth-instar (IV–V) larvae, which were fed dried apples and apricots throughout the study. Suspensions of the isolates at 1.0×10^{7} conidia/mL were applied. Means within a column sharing at least one letter do not differ significantly; values without a common letter differ significantly (ANOVA, Tukey's HSD, $p < 0.05$).

Comparative assessment over 14 days of the insecticidal activity of suspensions of the six *Metarhizium* isolates at 1.0×10^{7} conidia/mL against greater wax moth (*G. mellonella* L.) larvae showed that the effect of the isolates increased with time, but their insecticidal activity against the larvae differed considerably. Isolate Meta-Uz-23 caused larval mortality of 16.34 ± 1.82 % as early as day 3, 48.15 ± 2.64 % on day 5, 74.68 ± 3.11 % on day 7, 86.52 ± 2.45 % on day 10, 91.84 ± 1.73 % on day 12 and 94.42 ± 1.26 % on day 14, and was rated as the most active isolate.

Isolate Meta-Uz-24 also showed high insecticidal activity: 12.85 ± 1.54 % on day 3, 41.20 ± 2.85 % on day 5, 68.45 ± 3.24 % on day 7, 81.14 ± 2.68 % on day 10, and 87.36 ± 2.05 % and 90.18 ± 1.62 % on days 12 and 14, respectively. Compared with Meta-Uz-23, isolate Meta-Uz-24 showed lower insecticidal activity; the values [of Meta-Uz-23] were higher by 3.49 % on day 3, 6.23 % on day 7, 5.38 % on day 10 and 4.24 % on day 14. Nevertheless, these isolates (Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24) were rated as statistically equally highly active.

Isolates Meta-Uz-28 and Meta-Uz-10 showed moderate but steadily increasing insecticidal activity. Meta-Uz-28 showed insecticidal activity of 7.42 ± 1.20 % on day 3, 49.15 ± 3.42 % on day 7, 64.80 ± 2.95 % on day 10 and 78.25 ± 2.15 % on day 14, whereas the corresponding values for Meta-Uz-10 were 4.18 ± 1.05, 38.92 ± 2.86, 56.35 ± 3.18 and 72.64 ± 2.32 %. Isolate Meta-Uz-13 acted relatively slowly and weakly, showing insecticidal activity of 2.10 ± 0.85 % on day 3, 11.45 ± 1.72 % on day 5, 26.18 ± 2.45 % on day 7, 39.72 ± 3.10 % on day 10, 48.65 ± 2.90 % on day 12 and 54.30 ± 2.64 % on day 14.

This isolate showed lower insecticidal activity than Meta-Uz-28 and Meta-Uz-10; on day 14, the value for Meta-Uz-13 was 40.12 % lower than that of Meta-Uz-15 [*sic*; this difference corresponds to Meta-Uz-23], 35.88 % lower than that of Meta-Uz-24, 23.95 % lower than that of Meta-Uz-28 and 18.34 % lower than that of Meta-Uz-10. Among the isolates studied, Meta-Uz-15 showed the lowest insecticidal activity: no larval mortality was observed in this treatment on day 3, while insecticidal activity reached 6.85 ± 1.42 % on day 5, 17.40 ± 2.15 % on day 7, 28.62 ± 2.74 % on day 10, 36.15 ± 2.95 % on day 12 and 41.80 ± 2.58 % on day 14.

It is known from the literature that, in selecting insecticidally active strains, the main focus is on strains that show at least 85 % insecticidal activity on day 10 of observation. The analysis therefore focused mainly on the insecticidal activity of the isolates on day 10. On day 10, isolate Meta-Uz-23 caused 86.52 ± 2.45 % mortality of *G. mellonella* larvae, while isolate Meta-Uz-24 also showed relatively high activity, with 81.14 ± 2.68 % insecticidal activity.

For isolates Meta-Uz-28, Meta-Uz-10, Meta-Uz-13 and Meta-Uz-15, mortality at this time point was 64.80 ± 2.95, 56.35 ± 3.18, 39.72 ± 3.10 and 28.62 ± 2.74 %, respectively; as their insecticidal activity was well below the selection criterion, they were excluded from further study. Comparative analysis of the results thus showed that the insecticidal activity of Meta-Uz-23 increased to 91.84 ± 1.73 % on day 12 and 94.42 ± 1.26 % on day 14, confirming the high insecticidal activity of this isolate. Accordingly, on the basis of the criterion of ≥ 85 % insecticidal activity on day 10 of observation, isolate Meta-Uz-23 was selected for the next stage of the study.

Because no active *Metarhizium* strains were available in our laboratory for biological comparison in subsequent experiments, isolate Meta-Uz-24 was adopted as the control [reference] culture: although its insecticidal activity did not reach 85 % over 10 days of observation, it showed the closest insecticidal activity (81.14 ± 2.68 %).

3.3. Screening of Metarhizium isolates for blastospore activity

In subsequent studies, assessment of the insecticidal activity of blastospore suspensions of the Metarhizium isolates against greater wax moth larvae revealed considerable differences among the isolates in the level of effect and the speed with which it developed (Table 3; Figs. 3.1–3.4). Larval mortality increased consistently over time with all isolates. At the same time, the ranking of the isolates by activity was maintained throughout the observation period, with the highest values recorded for Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 and relatively low values for Meta-Uz-13 and Meta-Uz-15.

Table 3. Insecticidal activity of blastospore suspensions of Metarhizium isolates against greater wax moth (Galleria mellonella L.) larvae

No.	Isolate	Day 3	Day 5	Day 7	Day 10	Day 12	Day 14
1	Control (0.05% Tween 80)	0.67 ± 0.42^{e}	1.33 ± 0.54^{e}	2.00 ± 0.61^{e}	2.67 ± 0.74^{d}	3.33 ± 0.81^{d}	3.78 ± 0.88^{e}
2	Meta-Uz-10	11.84 ± 2.15^{cd}	38.42 ± 3.68^{c}	62.75 ± 4.12^{c}	74.30 ± 3.45^{b}	81.15 ± 2.80^{b}	84.60 ± 2.18^{b}
3	Meta-Uz-13	5.40 ± 1.42^{de}	19.85 ± 2.84^{d}	34.60 ± 3.40^{d}	46.15 ± 3.25^{c}	54.80 ± 2.90^{c}	61.80 ± 2.45^{c}
4	Meta-Uz-23	29.40 ± 3.12^{a}	69.15 ± 3.85^{a}	89.64 ± 2.90^{a}	93.80 ± 2.10^{a}	95.75 ± 1.54^{a}	96.65 ± 1.18^{a}
5	Meta-Uz-15	3.85 ± 1.18^{de}	17.40 ± 2.60^{d}	28.15 ± 3.10^{d}	38.90 ± 3.35^{c}	46.20 ± 3.15^{c}	51.40 ± 2.70^{d}
6	Meta-Uz-24	23.15 ± 2.80^{ab}	59.70 ± 3.70^{ab}	81.25 ± 3.45^{ab}	88.40 ± 2.75^{a}	91.60 ± 2.15^{ab}	93.10 ± 1.65^{ab}
7	Meta-Uz-28	16.70 ± 2.42^{bc}	46.85 ± 3.54^{bc}	71.40 ± 3.92^{bc}	81.15 ± 3.18^{ab}	86.25 ± 2.65^{ab}	88.90 ± 2.12^{ab}

Note: Larval mortality (%) by day of observation. Results were calculated using the Abbott formula and expressed as M ± m; n = 5, 30 larvae per replicate. Blastospore concentration, 1.0×10^{7} blastospores/mL. Means within a column sharing at least one letter do not differ significantly (ANOVA, Tukey's HSD, $p < 0.05$).

Differences between the isolates were already clearly apparent at the start of the experiment, on day 3. The highest mortality, 29.40 ± 3.12 %, was recorded for Meta-Uz-23. The corresponding values were 23.15 ± 2.80 % for Meta-Uz-24, 16.70 ± 2.42 % for Meta-Uz-28 and 11.84 ± 2.15 % for Meta-Uz-10. In the Meta-Uz-13 and Meta-Uz-15 treatments, the initial effect was relatively weak, at 5.40 ± 1.42 and 3.85 ± 1.18 %, respectively. The mortality of 0.67 ± 0.42 % recorded in the control indicates that the results observed in the treatments were attributable mainly to the blastospore suspensions applied. By day 5, the differences between the isolates had become even more pronounced. Larval mortality reached 69.15 ± 3.85 % with Meta-Uz-23 and 59.70 ± 3.70 % with Meta-Uz-24. For Meta-Uz-28 and Meta-Uz-10, this value was 46.85 ± 3.54 and 38.42 ± 3.68 %, respectively, whereas mortality with Meta-Uz-13 and Meta-Uz-15 remained at 19.85 ± 2.84 and 17.40 ± 2.60 %. Thus, during the first five days, the effect of Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 developed faster than that of the other treatments.

On day 7, mortality in the Meta-Uz-23 treatment reached 89.64 ± 2.90 %; that is, almost 90 % of the larvae died within one week. The corresponding values were 81.25 ± 3.45 % for Meta-Uz-24, 71.40 ± 3.92 % for Meta-Uz-28 and 62.75 ± 4.12 % for Meta-Uz-10. During this period, the effect of Meta-Uz-13 and Meta-Uz-15 was considerably lower, at 34.60 ± 3.40 and 28.15 ± 3.10 %, respectively. These results indicate that the high insecticidal activity of Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 develops not only at the final stage but already at a relatively early phase of the infection process.

Day 10 of observation was particularly important for the selection of isolates. Mortality reached 93.80 ± 2.10 % with Meta-Uz-23 and 88.40 ± 2.75 % with Meta-Uz-24. Thus, only these two isolates caused mortality above 85 % by day 10. Values of 81.15 ± 3.18 % and 74.30 ± 3.45 % were recorded for Meta-Uz-28 and Meta-Uz-10, respectively, whereas mortality in the Meta-Uz-13

and Meta-Uz-15 treatments was 46.15 ± 3.25 and 38.90 ± 3.35 %, respectively. These results provide an experimental basis for distinguishing Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 as highly active isolates.

By day 12, mortality was 95.75 ± 1.54 % with Meta-Uz-23 and 91.60 ± 2.15 % with Meta-Uz-24. For Meta-Uz-28 and Meta-Uz-10, the values increased to 86.25 ± 2.65 % and 81.15 ± 2.80 %, respectively, while mortality of 54.80 ± 2.90 and 46.20 ± 3.15 % was recorded for Meta-Uz-13 and Meta-Uz-15, respectively. At this stage, the high activity of Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 was maintained, and Meta-Uz-28 also exceeded 85 %. However, the fact that Meta-Uz-28 reached this level only on day 12 indicates that its effect developed more slowly than that of Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24.

On day 14 of the experiment, isolate Meta-Uz-23 caused the highest mortality, 96.65 ± 1.18 %. Values of 93.10 ± 1.65 %, 88.90 ± 2.12 % and 84.60 ± 2.18 % were recorded for Meta-Uz-24, Meta-Uz-28 and Meta-Uz-10, respectively. Final mortality in the Meta-Uz-13 and Meta-Uz-15 treatments was 61.80 ± 2.45 and 51.40 ± 2.70 %, respectively, whereas mortality in the control at the end of the entire observation period was only 3.78 ± 0.88 %. The ranking Meta-Uz-23 > Meta-Uz-24 > Meta-Uz-28 > Meta-Uz-10 > Meta-Uz-13 > Meta-Uz-15 was therefore also maintained for the final efficacy of the isolates. Analysis of the data in terms of time dynamics showed that between days 3 and 14 mortality increased from 29.40 % to 96.65 % with Meta-Uz-23, from 23.15 % to 93.10 % with Meta-Uz-24, from 16.70 % to 88.90 % with Meta-Uz-28 and from 11.84 % to 84.60 % with Meta-Uz-10.

Mortality with Meta-Uz-13 and Meta-Uz-15 also increased steadily over time, but their final values did not reach the level of the highly active isolates. Thus, the main difference between the isolates lay not only in the final result on day 14 but also in how quickly the effect developed.

In particular, mortality of 29.40 % as early as day 3, 69.15 % on day 5 and 89.64 % on day 7 with Meta-Uz-23 indicates that its effect developed early and rapidly. Meta-Uz-24 showed similar dynamics, giving 81.25 % on day 7, 88.40 % on day 10 and 93.10 % on day 14. Although Meta-Uz-28 achieved high activity at the final stage, its values of 71.40 % on day 7 and 81.15 % on day 10 indicate that its effect developed more slowly than that of the first two isolates. Isolates should therefore be evaluated not only on final mortality but also on the speed with which a high insecticidal effect is achieved.

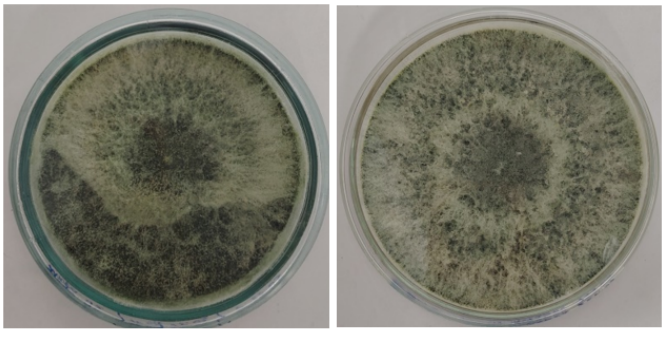
Statistical grouping also confirms these differences between the isolates. However, letters such as a, ab and bc cannot be interpreted as an independent scale of activity: values sharing at least one letter do not differ statistically on the given day. The statistical letters were therefore evaluated together with the biological dynamics. Overall, the experimental results distinguished Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 not only by their final mortality but also by the early onset of their effect and the stable maintenance of high activity throughout the observation period.

Testing of suspensions of the six *Metarhizium* isolates at 1.0×10^7 blastospores/mL on fourth- to fifth-instar *G. mellonella* larvae showed that their insecticidal activity depended on the isolate and on the duration of exposure. Although mortality increased over time with all isolates, Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 showed the highest activity throughout the experiment. Larval mortality caused by these isolates was 93.80 ± 2.10 and 88.40 ± 2.75 %, respectively, on day 10 and 96.65 ± 1.18 and 93.10 ± 1.65 % on day 14. Although Meta-Uz-28 gave a high final result (88.90 ± 2.12 %), its effect developed more slowly than that of Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24. Meta-Uz-10 was

characterised by moderately high insecticidal activity, and Meta-Uz-13 and Meta-Uz-15 by relatively low insecticidal activity. On the basis of these results, isolates Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 were selected as promising isolates for the next stage of the study, namely the investigation of the concentration–response relationship of their blastospores and the determination of LC_{50} and LC_{90} values.

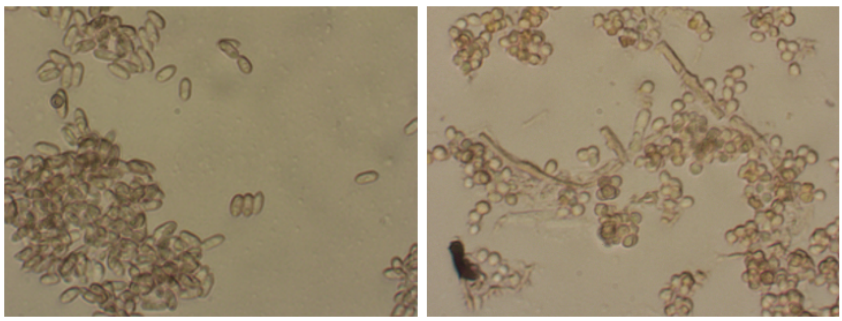


Figure 3.1. Tenebrio molitor adults from which the Metarhizium isolates were obtained



A **B**

Figure 3.2. Mature individual colonies of Metarhizium isolates Meta-Uz-23 (A) and Meta-Uz-24 (B)



A B

Figure 3.3. Conidia of Metarhizium isolates Meta-Uz-23 (A) and Meta-Uz-24 (B)



A B

Figure 3.4. Cultivation of Metarhizium isolates in liquid (A) and on solid (B) culture media under laboratory conditions

Conclusion

The insecticidal activity of six isolates of the genus *Metarhizium* was evaluated, and Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 were selected as the most active isolates. On day 14, the insecticidal activity of isolate Meta-Uz-23 was 94.42 % in conidial form and 96.65 % in blastospore form. Blastospores acted faster and had a quantitatively greater effect than conidia during the first days. These results indicate the potential of isolates Meta-Uz-23 and Meta-Uz-24 for further research on the development of effective bioinsecticide products.

References

1. Abbott, W.S. A Method of Computing the Effectiveness of an Insecticide / W.S. Abbott // Journal of Economic Entomology. – 1925. – Vol. 18. – P. 265–267. – DOI: 10.1093/jee/18.2.265a.
2. Adame-Garnica, S.G. Volatiles Emitted by the Entomopathogenic Fungus Beauveria bassiana Elicit Growth and Defense in Sorghum Plants / S.G. Adame-Garnica, A. Ramírez-Ordorica, V. Montejano-Ramírez [et al.] // Frontiers in Fungal Biology. – 2025. – Vol. 6. – Art. 1725103. – DOI: 10.3389/ffunb.2025.1725103.
3. Adedayo, A.A. Fungi That Promote Plant Growth in the Rhizosphere Boost Crop Growth / A.A. Adedayo, O.O. Babalola // Journal of Fungi. – 2023. – Vol. 9. – DOI: 10.3390/jof9020239.

4. Ahsan, S.M. Plant–Entomopathogenic Fungi Interaction: Recent Progress and Future Prospects on Endophytism Mediated Growth Promotion and Biocontrol / S.M. Ahsan, M. Injamum-UlHoque, A.K. Das [et al.] // Plants. – 2024. – Vol. 13, No. 10. – Art. 1420. – DOI: 10.3390/plants13101420.
5. Amiri-Besheli, B. Inter- and Intra-Specific Variation in Destruxin Production by Insect Pathogenic Metarhizium spp., and Its Significance to Pathogenesis / B. Amiri-Besheli, B. Khambay, S. Cameron [et al.] // Mycological Research. – 2000. – Vol. 104. – P. 447–452. – DOI: 10.1017/S095375629900146X.
6. Ansari, M.A. Antagonism between Entomopathogenic Fungi and Bacterial Symbionts of Entomopathogenic Nematodes / M.A. Ansari, L. Tirry, M. Moens // BioControl. – 2005. – Vol. 50, No. 3. – P. 465–475. – DOI: 10.1007/s10526-004-5524-4.
7. Askary, H.Y. Pathogenicity of the Fungus Verticillium lecanii to Aphids and Powdery Mildew / H.Y. Askary, R.R. Carrière, R. Bélanger, J. Brodeur // Biocontrol Science and Technology. – 1998. – Vol. 8, No. 1. – P. 23–32. – DOI: 10.1080/09583159830405.
8. Avis, T.J. Molecular and Physiological Analysis of the Powdery Mildew Antagonist Pseudozyma flocculosa and Related Fungi / T.J. Avis, S. Caron, T. Boekhout [et al.] // Phytopathology. – 2001. – Vol. 91, No. 3. – P. 249–254. – DOI: 10.1094/phyto.2001.91.3.249.
9. Ayaz, M. Bacterial and Fungal Biocontrol Agents for Plant Disease Protection: Journey from Lab to Field, Current Status, Challenges, and Global Perspectives / M. Ayaz, C.H. Li, Q. Ali [et al.] // Molecules. – 2023. – Vol. 28, No. 18. – Art. 6735. – DOI: 10.3390/molecules28186735.
10. Bamisile, B.S. Effects of Seedling Age on Colonization Patterns of Citrus Limon Plants by Endophytic Beauveria bassiana and Metarhizium anisopliae and Their Influence on Seedlings Growth / B.S. Bamisile, K. Senyo Akutse, C.K. Dash [et al.] // Journal of Fungi. – 2020. – Vol. 6, No. 1. – DOI: 10.3390/jof6010029.
11. Baron, N.C. First Report of Aspergillus sydowii and Aspergillus brasiliensis as Phosphorus Solubilizers in Maize / N.C. Baron, N.T. A. Costa, D.A. Mochi, E.C. Rigobelo // Annals of Microbiology. – 2018. – Vol. 68, No. 11–12. – P. 863–870. – DOI: 10.1007/s13213-018-1392-5.
12. Baron, N.C. Endophytic Fungi: a Tool for Plant Growth Promotion and Sustainable Agriculture / N.C. Baron, E.C. Rigobelo // Mycology. – 2021. – Vol. 13, No. 1. – P. 39–55. – DOI: 10.1080/21501203.2021.1945699.
13. Barszczewska, K. Interactions between Entomopathogenic Nematodes and Entomopathogenic Fungi in the Aspect of New Possibilities for Biological Plant Protection / K. Barszczewska, O. Pietruszyńska // Journal of Plant Protection Research. – 2025. – Vol. 65, No. 3. – P. 303–310. – DOI: 10.24425/jppr.2025.155781.
14. Batool, R. Synergistic Effect of Beauveria bassiana and Trichoderma asperellum to Induce Maize (Zea mays L.) Defense against the Asian Corn Borer, Ostrinia furnacalis (Lepidoptera, Crambidae) and Larval Immune Response / R. Batool, M.J. Umer, Y. Wang [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2020. – Vol. 21, No. 21. – Art. 8215. – DOI: 10.3390/ijms21218215.

15. Behie, S.W. Plant Tissue Localization of the Endophytic Insect Pathogenic Fungi Metarhizium and Beauveria / S.W. Behie, S.J. Jones, M.J. Bidochka // Fungal Ecology. – 2015. – Vol. 13. – P. 112–119. – DOI: 10.1016/j.funeco.2014.08.001.
16. Benhamou, N. Pythium oligandrum: an Example of Opportunistic Success / N. Benhamou, G. Le Floch, J. Vallance [et al.] // Microbiology. – 2012. – Vol. 158, No. 11. – P. 2679–2694. – DOI: 10.1099/mic.0.061457-0.
17. M. Berhanu, D.T. Gebeyaw, D. Kefale, Y. Kang. Biological Control of Helminthic Parasites: A Literature Review // Acta Entomologica Zoologica. – 2024. – Vol. 5, No. 1. – P. 133–143. – DOI: 10.33545/27080013.2024.v5.i1b.133.
18. Bischoff, J.F. A Multilocus Phylogeny of the Metarhizium anisopliae Lineage / J.F. Bischoff, S.A. Rehner, R.A. Humber // Mycologia. – 2009. – Vol. 101, No. 4. – P. 512–530. – DOI: 10.3852/07–202.
19. Canassa, F. Root Inoculation of Strawberry with the Entomopathogenic Fungi Metarhizium robertsii and Beauveria bassiana Reduces Incidence of the Twospotted Spider Mite and Selected Insect Pests and Plant Diseases in the Field / F. Canassa, F.C. Esteca, R.A. Moral [et al.] // Journal of Pest Science. – 2020. – Vol. 93, No. 1. – P. 261–274. – DOI: 10.1007/s10340-019-01147-z.
20. Chen, X. Expression of dsRNA in Recombinant Isaria fumosorosea Strain Targets the TLR7 Gene in Bemisia tabaci / X. Chen, L. Li, Q. Hu [et al.] // BMC Biotechnology. – 2015. – Vol. 15, No. 1. – P. 1–8. – DOI: 10.1186/s12896-015-0170-8.
21. Diepenbrock, L.M. 2025–2026 Florida Citrus Production Guide: Pesticide Resistance and Resistance Management / L.M. Diepenbrock, M.M. Dewdney, R. Kanissery. – Gainesville: IFAS Extension, University of Florida, 2023. – DOI: 10.32473/edis-cg026-2023.
22. Dong, T. Isolation and Classification of Fungal Whitefly Entomopathogens from Soils of Qinghai-Tibet Plateau and Gansu Corridor in China / T. Dong, B. Zhang, Y. Jiang, Q. Hu // PLoS ONE. – 2016. – Vol. 11, No. 5. – DOI: 10.1371/journal.pone.0168785.
23. Dutta, D.K. Endophytes: Exploitation as a Tool in Plant Protection / D.K. Dutta, K.C. Puzari, R. Gogoi, P. Dutta // Brazilian Archives of Biology and Technology. – 2014. – Vol. 57, No. 4. – P. 621–629. – DOI: 10.1590/S1516-8913201402043.
24. Fernández-Bravo, M. Land-Use Type Drives Soil Population Structures of the Entomopathogenic Fungal Genus Metarhizium / M. Fernández-Bravo, F. Gschwend, J. Mayerhofer [et al.] // Microorganisms. – 2021. – Vol. 9, No. 7. – Art. 1380. – DOI: 10.3390/microorganisms9071380.
25. Freimoser, F.M. Biocontrol Yeasts: Mechanisms and Applications / F.M. Freimoser, M.P. Rueda-Mejia, B. Tilocca, Q. Migheli // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2019. – Vol. 35, No. 10. – Art. 154. – DOI: 10.1007/s11274-019-2728-4.
26. Gao, T. Lack of Resistance Development in Bemisia tabaci to Isaria fumosorosea after Multiple Generations of Selection / T. Gao, Z. Wang, Y. Huang [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Art. 42727. – DOI: 10.1038/srep42727.

27. Gulzar, S. Combined Effect of Entomopathogens against Thrips tabaci Lindeman (Thysanoptera: Thripidae): Laboratory, Greenhouse and Field Trials / S. Gulzar, W. Wakil, D.I. Shapiro-Ilan // Insects. – 2021. – Vol. 12, No. 5. – Art. 456. – DOI: 10.3390/insects12050456.
28. Hong, S. Fungal Infection of Insects: Molecular Insights and Prospects / S. Hong, J. Shang, Y. Sun [et al.] // Trends in Microbiology. – 2023. – Vol. 32, No. 3. – P. 302–316. – DOI: 10.1016/j.tim.2023.09.005.
29. Hossain, M.M. Plant Growth-Promoting Fungi (PGPF): Phytostimulation and Induced Systemic Resistance / M.M. Hossain, F. Sultana // Plant-Microbe Interactions in Agro-Ecological Perspectives. Vol. 2: Microbial Interactions and Agro-Ecological Impacts / ed. by S. Islam. – Singapore: Springer, 2017. – Vol. 2. – P. 135–191. – DOI: 10.1007/981-10-6593-4_6.
30. Hossain, M.M. Application and Mechanisms of Plant Growth Promoting Fungi / M.M. Hossain, F. Sultana // Organic Agriculture / ed. by A. Sharma. – London: IntechOpen, 2020. – P. 1–30. – DOI: 10.5772/intechopen.92338.
31. Howell, C.R. Mechanisms Employed by Trichoderma Species in the Biological Control of Plant Diseases: The History and Evolution of Concepts / C.R. Howell // Plant Disease. – 2003. – Vol. 87, No. 1. – P. 4–10. – DOI: 10.1094/PDIS.2003.87.1.4.
32. Htet, Z.H. The Role of Fungi in Weed Biocontrol: a Review / Z.H. Htet, K.W. T. Chethana, A. Mapook // Asian Journal of Mycology. – 2022. – Vol. 5, No. 2. – P. 38–58. – DOI: 10.5943/ajom/5/2/4.
33. Hyde, K.D. The Amazing Potential of Fungi, 50 Ways We Can Exploit Fungi Industrially / K.D. Hyde, J.C. Xu, S. Lumyong [et al.] // Fungal Diversity. – 2019. – Vol. 97. – P. 1–136. – DOI: 10.1007/s13225-019-00430-9.
34. Jaber, L.R. Endophytic Colonisation of Squash by the Fungal Entomopathogen Beauveria bassiana (Ascomycota: Hypocreales) for Managing Zucchini Yellow Mosaic Virus in Cucurbits / L.R. Jaber, N.M. Salem // Biocontrol Science and Technology. – 2014. – Vol. 24, No. 10.
35. Jaber, L.R. Fungal entomopathogens as endophytes reduce several species of Fusarium causing crown and root rot in sweet pepper (Capsicum annuum L.) / L.R. Jaber, K.M. Alananbeh // Biological Control. – 2018. – Vol. 126. – P. 117–126. – DOI: 10.1016/j.biocontrol.2018.08.007.
36. Kang, J.W. Biodegradation of trichloroethylene by an endophyte of hybrid poplar / J.W. Kang, Z. Khan, S.L. Doty // Applied and Environmental Microbiology. – 2012. – Vol. 78, No. 11. – P. 3504–3507. – DOI: 10.1128/AEM.06852-11.
37. Khan, A.L. Bacterial endophyte Sphingomonas sp. LK11 produces gibberellins and IAA and promotes tomato plant growth / A.L. Khan, M. Waqas, S.-M. Kang [et al.] // Journal of Microbiology. – 2014. – Vol. 52, No. 8. – P. 689–695. – DOI: 10.1007/s12275-014-4002-7.
38. Kim, J.J. Biological control of aphid using fungal culture and culture filtrates of Beauveria bassiana / J.J. Kim, G. Jeong, J.H. Han, S. Lee // Mycobiology. – 2013. – Vol. 41, No. 4. – P. 221–224. – DOI: 10.5941/MYCO.2013.41.4.221.

39. Krasnoff, S.B. Production of mutagenic metabolites by Metarhizium anisopliae / S.B. Krasnoff, C.H. Sommers, Y.-S. Moon [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2006. – Vol. 54, No. 19. – P. 7083–7088. – DOI: 10.1021/jf061405r.
40. Kumar, P. Integrative approaches to improve litchi (Litchi chinensis Sonn.) plant health using bio-transformations and entomopathogenic fungi / P. Kumar, A.K. Joshi, N. Sharma [et al.] // BMC Plant Biology. – 2024. – Vol. 24, No. 1. – Art. 902. – DOI: 10.1186/s12870-024-05604-5.
41. Liao, C. Challenges and update on fungal endophytes: classification, definition, diversity, ecology, evolution and functions / C. Liao, M. Doilom, R. Jeewon [et al.] // Fungal Diversity. – 2025. – Vol. 131. – P. 301–67. – DOI: 10.1007/s13225-025-00550-5.
42. Manawasinghe, I.S. The emerging role of fungi in sustainable farming and global food security / I.S. Manawasinghe, K.D. Hyde, A. Balasuriya [et al.] // Mycosphere. – 2025. – Vol. 16, No. 1. – P. 4936–5064. – DOI: 10.5943/mycosphere/16/1/37.
43. Németh, M.Z. Fungi parasitizing powdery mildew fungi: Ampelomyces strains as biocontrol agents against powdery mildews / M.Z. Németh, D. Seress, T. Nonomura // Agronomy. – 1991. – Vol. 13, No. 8. – DOI: 10.3390/agronomy13081991.
44. Normand, A.-C. Decision criteria for MALDI-TOF MS-based identification of filamentous fungi using commercial and in-house reference databases / A.-C. Normand, C. Cassagne, M. Gautier [et al.] // BMC Microbiology. – 2017. – Vol. 17, No. 1. – P. 1–17. – DOI: 10.1186/s12866-017-0937-2.
45. Ortiz-Urquiza, A. Action on the surface: entomopathogenic fungi versus the insect cuticle / A. Ortiz-Urquiza, N.O. Keyhani // Insects. – 2013. – Vol. 4, No. 3. – P. 357–374. – DOI: 10.3390/insects4030357.
46. Pedras, M.S. C. The destruxins: synthesis, biosynthesis, biotransformation, and biological activity / M.S. C. Pedras, L.I. Zaharia, D.E. Ward // Phytochemistry. – 2002. – Vol. 59, No. 6. – P. 579–596. – DOI: 10.1016/S0031-9422(02)00016-X.
47. Pedras, M.S. C. Transformation of the host-selective toxin destruxin B by wild crucifers: probing a detoxification pathway / M.S. C. Pedras, S. Montaut, I.L. Zaharia [et al.] // Phytochemistry. – 2003. – Vol. 64, No. 5. – P. 957–963. – DOI: 10.1016/S0031-9422(03)00444-8.
48. Pedrini, N. Molecular interactions between entomopathogenic fungi (Hypocreales) and their insect host: perspectives from stressful cuticle and hemolymph battlefields and the potential of dual RNA sequencing for future studies / N. Pedrini // Fungal Biology. – 2018. – Vol. 122, No. 6. – P. 538–545. – DOI: 10.1016/j.funbio.2017.10.003.
49. Peng, Y. Research progress on phytopathogenic fungi and their role as biocontrol agents / Y. Peng, S.J. Li, J. Yan [et al.] // Frontiers in Microbiology. – 2021. – Vol. 12. – Art. 670135. – P. 1–13. – DOI: 10.3389/fmicb.2021.670135.
50. Pérez-Pizá, M.C. New tools for the management of fungal pathogens in extensive cropping systems for friendly environments / M.C. Pérez-Pizá, F.J. Sautua, A. Szparaga [et al.] // Critical Reviews in Plant Sciences. – 2024. – Vol. 43, No. 2. – P. 63–93. – DOI: 10.1080/07352689.2023.2268921.

51. Poveda, J. Beneficial effects of microbial volatile organic compounds (MVOCs) in plants / J. Poveda // Applied Soil Ecology. – 2021. – Vol. 168. – Art. 104118. – DOI: 10.1016/j.apsoil.2021.104118.
52. Puža, E. Tarasco // Microorganisms. – 2023. – Vol. 11, No. 1. – Art. 163. – DOI: 10.3390/microorganisms11010163.
53. Quesada-Moraga, E. Multitrophic interactions of entomopathogenic fungi in biocontrol / E. Quesada-Moraga, I. Garrido-Jurado, M. Yousef-Yousef, N. González-Mas // BioControl. – 2022. – Vol. 67, No. 4. – P. 457–472. – DOI: 10.1007/s10526-022-10163-5.
54. Ranadev, P. Exploiting the efficacy of entomopathogenic fungi against common floricultural pests: a focus on aphids (Myzus persicae), whiteflies (Bemisia tabaci B-biotype) and Western flower thrips (Frankliniella occidentalis) / P. Ranadev, K. Nagaraju, R.V. Kumari // Journal of Agricultural Science and Technology. – 2025. – Vol. 27, No. 4. – P. 847–860. – DOI: 10.22034/JAST.27.4.847.
55. Razikova, M.F. Entomopathogenic fungi (Metarhizium): current challenges, strategic opportunities, and future prospects for sustainable pest management / M.F. Razikova, D. Kh. Kuchkarova, N.A. Khujamshukurov // Science and Innovation: International Scientific Journal. – 2026. – Vol. 5, No. 3. – P. 119–126. – DOI: 10.5281/zenodo.19397649.
56. Saminathan, N. Entomopathogenic fungi: translating research into field applications for crop protection / N. Saminathan, J. Subramanian, S. Sankaran Pagalahalli [et al.] // Arthropod-Plant Interactions. – 2025. – Vol. 19, No. 1. – DOI: 10.1007/s11829-024-10110-4.
57. Sasan, R.K. The insect-pathogenic fungus Metarhizium robertsii (Clavicipitaceae) is also an endophyte that stimulates plant root development / R.K. Sasan, M.J. Bidochka // American Journal of Botany. – 2012. – Vol. 99, No. 1. – P. 101–107. – DOI: 10.3732/ajb.1100136.
58. Shahbaz, M. Entomopathogenic fungi in crops protection with an emphasis on bioactive metabolites and biological activities / M. Shahbaz, K. Palaniveloo, Y.S. Tan [et al.] // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2024. – Vol. 40, No. 8. – Art. 217. – DOI: 10.1007/s11274-024-04022-x.
59. Smagghe, F. Biological control of arthropod pests in protected cropping by employing entomopathogens: efficiency, production and safety / F. Smagghe, R. Spooner-Hart, Z.H. Chen, M. Donovan-Mak. – 2023. – Vol. 186. – Art. 105337. – DOI: 10.1016/j.biocontrol.2023.105337.
60. Spescha, A. When competitors join forces: consortia of entomopathogenic microorganisms increase killing speed and mortality in leaf- and root-feeding insect hosts / A. Spescha, M. Zwyssig, M.H. Hermida [et al.] // Microbial Ecology. – 1960. – Vol. 86, No. 4. – P. 1947–1960. – DOI: 10.1007/s00248-023-02191-0.
61. Strasser, H. Are there any risks in using entomopathogenic fungi for pest control with particular reference to the bioactive metabolites of Metarhizium, Tolypocladium and Beauveria species? / H. Strasser, A. Vey, T.M. Butt // Biocontrol Science and Technology. – 2000. – Vol. 10, No. 6. – P. 717–735. – DOI: 10.1080/09583150020011690.

62. Tahir, M. Pathogenicity of Beauveria bassiana and Metarhizium anisopliae isolates against larvae of the polyphagous pest Helicoverpa armigera / M. Tahir, W. Wakil, A. Ali, S.T. Sahi // Entomologia Generalis. – 2019. – Vol. 38, No. 3. – P. 225–242. – DOI: 10.1127/0171–8177/2019/0460.
63. Thambugala, K.M. Fungi vs. fungi in biocontrol: an overview of fungal antagonists applied against fungal plant pathogens / K.M. Thambugala, D.A. Daranagama, A.J. Phillips [et al.] // Frontiers in Cellular and Infection Microbiology. – 2020. – Vol. 10. – Art. 604923. – P. 1–19. – DOI: 10.3389/fcimb.2020.604923.
64. Thambugala, K.M. Biocontrol potential of endophytic fungi in tea (Camellia sinensis (L.) Kuntze) leaves against selected fungal phytopathogens / K.M. Thambugala, D. Daranagama, S. Kannangara // Malaysian Journal of Microbiology. – 2022. – Vol. 18, No. 6. – P. 665–669. – DOI: 10.21161/mjm.220055.
65. Uchida, R. New insecticidal antibiotics, hydroxyfungerins A and B, produced by Metarhizium sp. FKI-1079 / R. Uchida, R. Imasato, Y. Yamaguchi [et al.] // The Journal of Antibiotics. – 2005. – Vol. 58, No. 12. – P. 804–809. – DOI: 10.1038/ja.2005.107.
66. Usman, M. Virulence of entomopathogenic fungi to Rhagoletis pomonella (Diptera: Tephritidae) and interactions with entomopathogenic nematodes / M. Usman, S. Gulzar, W. Wakil [et al.] // Journal of Economic Entomology. – 2020. – Vol. 113, No. 6. – P. 2627–2633. – DOI: 10.1093/jee/toaa209.
67. Venkatesh, G. Role of entomopathogenic fungi in biocontrol of insect pests / G. Venkatesh, P. Sakthi Priya, V. Anithaa [et al.] // Plant Protection: From Chemicals to Biologicals / ed. by R. Soni. Ch. 19. – Berlin: De Gruyter, 2022. – P. 539–548. – DOI: 10.1515/9783110771558-019.
68. Vinale, F. A novel role for Trichoderma secondary metabolites in the interactions with plants / F. Vinale, K. Sivasithamparam, E.L. Ghisalberti [et al.] // Physiological and Molecular Plant Pathology. – 2008. – Vol. 72, No. 2. – P. 80–86. – DOI: 10.1016/j.pmpp.2008.05.005.
69. Wang, C. Investigations on the destruxin production of the entomopathogenic fungus Metarhizium anisopliae / C. Wang, A. Skrobek, T. Butt // Journal of Invertebrate Pathology. – 2004. – Vol. 85. – P. 168–174. – DOI: 10.1016/j.jip.2004.02.008.
70. Wang, L. The potential and limitations of entomopathogenic fungi as biocontrol agents for insect pest management / L. Wang, N.O. Keyhani, Y. Xia, J. Xie // Entomologia Generalis. – 2024. – Vol. 44, No. 4. – Art. 2498. – DOI: 10.1127/entomologia/2024/2498.
71. Whipps, J.M. Use of Coniothyrium minitans as a biocontrol agent and some molecular aspects of sclerotial mycoparasitism / J.M. Whipps, S. Sreenivasaprasad, S. Muthumeenakshi [et al.] // European Journal of Plant Pathology. – 2008. – Vol. 121, No. 3. – P. 323–330. – DOI: 10.1007/s10658-007-9238-1.
72. Wilkendorf, L.S. Update on matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry identification of filamentous fungi / L.S. Wilkendorf, E. Bowles, J.B. Buil [et al.] // Journal of Clinical Microbiology. – 2020. – Vol. 58, No. 12. – P. 1–9. – DOI: 10.1128/JCM.01263-20.

73. Xie, T. Effects of Lecanicillium lecanii strain JMC-01 on the physiology, biochemistry, and mortality of Bemisia tabaci Q-biotype nymphs / T. Xie, L. Jiang, J. Li [et al.] // PeerJ. – 2019. – Vol. 7. – Art. 7690. – P. 1–10. – DOI: 10.7717/peerj.7690.

74. Yasin, M. Virulence of entomopathogenic fungi Beauveria bassiana and Metarhizium anisopliae against red palm weevil, Rhynchophorus ferrugineus (Olivier) / M. Yasin, W. Wakil, M.U. Ghazanfar [et al.] // Entomological Research. – 2019. – Vol. 49, No. 1. – P. 3–12. – DOI: 10.1111/1748–5967.12260.

75. Liu, Y. Entomopathogenic fungi Beauveria bassiana and Metarhizium anisopliae play roles of maize (Zea mays) growth promoter / Y. Liu, Y. Yang, B. Wang // Scientific Reports. – 2022. – Vol. 12. – Art. 15706. – P. 1–10. – DOI: 10.1038/s41598-022-19899-7.

76. Zhao, H. Genetically engineering entomopathogenic fungi / H. Zhao, B. Lovettx, W. Fang // Advances in Genetics / ed. by [указать редактора, если известен]. – 2016. – Vol. 94. – P. 138–163. – DOI: 10.1016/bs.adgen.2015.11.001.

77. Zimmermann, G. Review on safety of the entomopathogenic fungus Metarhizium anisopliae / G. Zimmermann // Biocontrol Science and Technology. – 2007. – Vol. 17, No. 9. – P. 879–920. – DOI: 10.1080/09583150701593963.

UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Электронный научный журнал

№ 11(149)
Ноябрь 2026 г.

Мнение авторов может не совпадать с позицией редакции.

Издание содержит научную информацию и в соответствии с ч. 4 ст. 1 Федерального закона от 29.12.2010 № 436-ФЗ «О защите детей от информации, причиняющей вред их здоровью и развитию» не подлежит классификации (маркировке) по возрастным категориям

Издательство ООО «Юниверсум»

Объём издания: 400 с.

Минимальные системные требования: процессор с частотой от 1,3 ГГц; ОЗУ от 512 МБ; программа для чтения PDF-файлов; доступ к сети Интернет

Дата размещения в сети Интернет: 07.11.2026

Журнал размещается в:

CYBERLENINKA

Google scholar

BASE

OpenAIRE

НАУЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ БИБЛИОТЕКА eLIBRARY.RU

ULRICHSWEB GLOBAL SERIALS DIRECTORY

СОЦИОНЕТ

EBSCO

Registry of Open Access Repositories (ROAR)