

**ACADEMIC SCIENTIFIC
JOURNAL OF CHEMISTRY**

ISSN: 2224-5286 (Print)
ISSN: 2518-1491 (Online)

**№3
2025**

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)



CENTRAL ASIAN ACADEMIC
RESEARCH CENTER



**ACADEMIC SCIENTIFIC
JOURNAL OF CHEMISTRY**

3 (464)

July – September 2025

PUBLISHED SINCE JANUARY

1947 PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK

Editor in chief:

ZHURINOV Murat Zhurinovich, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, President of NAS RK RPA, general director of JSC «D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry (Almaty, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602177960>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489>

Editorial board:

ADEKENOV Sergazy Mynzhasarovich (deputy editor-in-chief) doctor of chemical sciences, professor, academician of NAS RK, director of the International Scientific and Production Holding «Phytochemistry» (Karaganda, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7006153118>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/48648658>

AGABEKOV Vladimir Enokovich (deputy editor-in-chief), doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Belarus, honorary director of the Institute of Chemistry of new materials (Minsk, Belarus) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004624845>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/28920574>

STRNAD Miroslav, head of the laboratory of the Institute of Experimental Botany of the Czech Academy of Sciences, professor (Olomouc, Czech Republic) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=36789185000>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/18379>

BURKITBAYEV Mukhambetkali, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, (Almaty, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8513885600>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/691218>

HOHMANN Judith, head of the department of pharmacognosy, faculty of Pharmacy, University of Szeged, director of the interdisciplinary center for Life sciences (Szeged, Hungary) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004457196>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/15630788>

ROSS Samir, Ph.D, professor, school of Pharmacy, National Center for scientific research of Herbal Products, University of Mississippi (Oxford, USA) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7401610128>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/47926269>

KHUTORYANSKY Vitaly, Ph.D, pharmacist, professor at the University of Reading (Reading, England) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=35606915700>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/221621>

TELTAYEV Bagdat Burkhanbayuly, doctor of technical sciences, professor, academician of NAS RK, Ministry of Industry and infrastructure development of the Republic of Kazakhstan (Almaty, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6506225641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/72161>

PHARUK Asana Dar, professor at Hamdard al-Majid college of Oriental medicine, faculty of Oriental medicine, Hamdard University (Karachi, Pakistan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55884056900>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1796996>

FAZYLOV Serik Drakhmetovich, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, deputy director of the Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry (Karaganda, Kazakhstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701472056>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1541357>

ZHOROBKOVA Sharipa Zhorobekovna, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Kyrgyzstan, Institute of Chemistry and chemical technology of NAS KR (Bishkek, Kyrgyzstan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6602652060>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/31723468>

KHALIKOV Jurabay Khalikovich, doctor of chemistry, professor, academician of the Academy of Sciences of Tajikistan, V.I. Nikitin Institute of Chemistry AS RT (Tajikistan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6603735641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/9567106>

FARZALIEV Vagif Medzhid ogly, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6601962486>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/21617033>

GARELIK Hemda, PhD in chemistry, president of the department of Chemistry and Environment of the International Union of Pure and Applied Chemistry (London, England) <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=56010090400>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/29866743>

ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: «Central Asian Academic Research Center» LLP (Almaty).

The certificate of registration of a periodical printed publication in the Committee of information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan № **KZ23VPY00121156**, issued 05.06.2025

Thematic scope: *organic chemistry, inorganic chemistry, catalysis, electrochemistry and corrosion, pharmaceutical chemistry and technology.*

Periodicity: 4 times a year.

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© «Central Asian Academic Research Center» LLP, 2025

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Бас редактор:

ЖҰРЫНОВ Мұрат Жұрыңұлы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, РБҚ ҚР ҰҒА президенті, АҚ «Д.В. Сокольский атындағы Отын, катализ және электрохимия институтының» бас директоры (Қарағанды, Қазақстан) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6602177960>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489>

Редакция алқасы:

ӘДЕКЕНОВ Серғазы Мыңжасарұлы (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, «Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингінің директоры (Қарағанды, Қазақстан) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=7006153118>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/48648658>

АГАБЕКОВ Владимир Еноквич (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, Беларусь ҰҒА академигі, Жана материалдар химиясы институтының құрметті директоры (Минск, Беларусь) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=7004624845>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/28920574>

СТРНАД Мирослав, профессор, Чехия ғылым академиясының Эксперименттік ботаника институтының зертхана меңгерушісі (Оломоуц, Чехия) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=36789185000>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/18379>

БҮРКІТБАЕВ Мұхамбетқали, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, (Алматы, Қазақстан) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=8513885600>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/691218>

ХОХМАНН Джудит, Сегед университетінің Фармацевтика факультетінің Фармакогнозия кафедрасының меңгерушісі, Жаратылыстану ғылымдарының пәнаралық орталығының директоры (Сегед, Венгрия) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=7004457196>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/15630788>

РОСС Самир, PhD, Миссисипи университетінің Өсімдік өнімдерін ғылыми зерттеу ұлттық орталығы, Фармация мектебінің профессоры (Оксфорд, АҚШ) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=7401610128>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/47926269>

ХУТОРЯНСКИЙ Виталий, философия докторы (PhD, фармацевт), Реддинг университетінің профессоры (Реддинг, Англия) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=35606915700>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/221621>

ТЕЛТАЕВ Бағдат Бұрханбайұлы, техника ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Қазақстан Республикасы Индустрия және инфрақұрылымдық даму министрлігі (Алматы, Қазақстан) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6506225641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/72161>

ФАРУК Асана Дар, Хамдар аль-Маджид Шығыс медицина колледжінің профессоры, Хамдар университетінің Шығыс медицина факультеті (Карачи, Пәкістан) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=55884056900>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1796996>

ФАЗЫЛОВ Серік Драхметұлы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Органикалық синтез және көмір химиясы институты директорының ғылыми жұмыстар жөніндегі орынбасары (Қарағанды, Қазақстан) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6701472056>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1541357>

ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробекқызы, химия ғылымдарының докторы, профессор, Қырғызстан ҰҒА академигі, ҚР ҰҒА Химия және химиялық технология институты (Бішкек, Қырғызстан) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6602652060>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/31723468>

ХАЛИКОВ Джурабай Халикович, химия ғылымдарының докторы, профессор, Тәжікстан ҒА академигі, В.И. Никитин атындағы Химия институты (Душанбе, Тәжікстан) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6603735641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/9567106>

ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджидоглы, химия ғылымдарының докторы, профессор, АҰҒА академигі (Баку, Әзірбайжан) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6601962486>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/21617033>

ГАРЕЛИК Хемда, философия докторы (PhD, химия), Халықаралық таза және қолданбалы химия одағының Химия және қоршаған орта бөлімінің президенті (Лондон, Англия) <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=56010090400>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/29866743>

«ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY»

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктеуші: «Орталық Азия академиялық ғылыми орталығы» ЖШС (Алматы қ.).

Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 05.06.2025 ж. берілген № KZ23VPY00121156 мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Тақырыптық бағыты: *органикалық химия, бейорганикалық химия, катализ, электрохимия және коррозия, фармацевтикалық химия және технологиялар.*

Мерзімділігі: жылына 4 рет.

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arithiv>

© «Орталық Азия академиялық ғылыми орталығы» ЖШС, 2025

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Главный редактор:

ЖУРИНОВ Мурат Журинович, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, президент РОО Национальной академии наук Республики Казахстан, генеральный директор АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (Алматы, Казахстан), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6602177960>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/2017489>

Редакционная коллегия:

АДЕКЕНОВ Сергазы Мылжасарович (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, директор Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия» (Караганда, Казахстан), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=7006153118>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/48648658>

АГАБЕКОВ Владимир Енокович (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН Беларуси, почетный директор Института химии новых материалов (Минск, Беларусь), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=7004624845>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/28920574>

СТРНАД Мiroслав, профессор, заведующий лабораторией института Экспериментальной ботаники Чешской академии наук (Оломоуц, Чехия), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=36789185000>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/18379>

БУРКИТБАЕВ Мухамбеткали, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, (Алматы, Казахстан), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=8513885600>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/691218>

ХОХМАНН Джудит, заведующий кафедрой Фармакогнозии Фармацевтического факультета Университета Сегеда, директор Междисциплинарного центра естественных наук (Сегед, Венгрия), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=7004457196>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/15630788>

РОСС Самир, PhD, профессор Школы Фармации национального центра научных исследований растительных продуктов Университета Миссисипи (Оксфорд, США), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=7401610128>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/47926269>

ХУТОРЯНСКИЙ Виталий, доктор философии (Ph.D, фармацевт), профессор Университета Рединга (Рединг, Англия), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=35606915700>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/221621>

ТЕЛЪТАЕВ Багдат Бурханбайулы, доктор технических наук, профессор, академик НАН РК, Министерство Индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан (Алматы, Казахстан), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6506225641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/72161>

ФАРУК Ахсана Дар, профессор колледжа Восточной медицины Хамдарда аль-Маджида, факультет Восточной медицины университета Хамдарда (Карачи, Пакистан), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=55884056900>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1796996>

ФАЗЫЛОВ Серик Драгметович, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, заместитель директора по научной работе Института органического синтеза и углекислоты (Караганда, Казахстан), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6701472056>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/1541357>

ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробековна, доктор химических наук, профессор, академик НАН Кыргызстана, Институт химии и химической технологии НАН КР (Бишкек, Кыргызстан), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6602652060>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/31723468>

ХАЛИКОВ Джурбай Халикович, доктор химических наук, профессор, академик АН Таджикистана, Институт химии имени В.И. Никитина АН РТ (Душанбе, Таджикистан), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6603735641>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/9567106>

ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджид оглы, доктор химических наук, профессор, академик НАНА (Баку, Азербайджан), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=6601962486>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/21617033>

ГАРЕЛИК Хемда, доктор философии (Ph.D, химия), президент Отдела химии и окружающей среды Международного союза чистой и прикладной химии (Лондон, Англия), <https://www.scopus.com/author/detail.uri?authorId=56010090400>, <https://www.webofscience.com/wos/author/record/29866743>

«ACADEMIC SCIENTIFIC JOURNAL OF CHEMISTRY».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение ТОО «Центрально-азиатский академический научный центр» (г. Алматы).

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан № KZ23VPY00121156, выданное 05.06.2025 г.

Тематическая направленность: *органическая химия, неорганическая химия, катализ, электрохимия и коррозия, фармацевтическая химия и технологии.*

Периодичность: 4 раз в год.

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© ТОО «Центрально-азиатский академический научный центр», 2025

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

CONTENTS

A.D. Alakhunova, L.E. Agibayeva, R.A. Mangazbayeva Obtaining of methylcellulose-based hydrogels using radiation treatment method.....	11
A.P. Auyeshov, K.T. Arynov, Ch.Z. Yeskibayeva Resource and economic efficiency of serpentinite waste utilization for the production of inorganic magnesium compounds.....	29
S. Duzelbayeva, B. Imangaliyeva, A. Aldiyarova, N. Sovet, B. Baktiyarov Production of biopolymer from starch as an alternative to artificial polymer and study of its biodegradable properties.....	41
G.D. Jetpisbayeva, B.K. Massalimova, V.A. Sadykov, A. Darmenbayeva, G.B. Aubakirova The influence of production methods on the selectivity and stability of Co-containing catalysts for Fischer-Tropsch synthesis.....	64
B.K. Kenzhaliyev, A.K. Koizhanova, T.Yu. Surkova, Z.D. Dosymbayeva, D.M. Yessimova Investigation of the modes and parameters of gold leaching from man-made raw materials.....	75
M.K. Kurmanaliev, Zh.E. Shaikhova, L.M. Kalimoldina, S.O. Abilkasova Synthesis and sorption properties of new selective sorbents based on crown ethers...	92
E. Kairatuly, E.K. Assembayeva, A.Zh Bozhbanov, D.E. Nurmukhanbetova, E.Zh. Gabdullina Evaluation of physicochemical indicators of combined fermented milk products...	102
A.B. Kuandykova, B.Zh. Dzhiembraev, N.I. Akylbekov, A.B. Dobrynin Molecular and crystal structures of 4-dimethoxyphosphoryltetrahydropyran (thiopyran)-4-ol.....	115
R.M. Kudaibergenova, S.A. Orynbayev, E.A. Baibazarova, K.B. Bulekbayeva, G.A. Seitbekova Technological pathways for sustainable wastewater treatment.....	127
G.M. Madybekova, A.B. Issayeva, B.Zh. Mutaliyeva, S.S. Bitursyn Physicochemical properties of microcapsules based on natural polymers containing probiotic microorganisms.....	140
M.M. Mataev, Z.B. Sarsenbayeva, M.A. Nurbekova, M.R. Abdraimova, K.Zh. Seitbekova Synthesis and morphological analysis of $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3\text{-In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ composite.....	155

Z. Muldakhmetov, S. Fazylov, O. Nurkenov, Zh. Akhmetkarimova, O. Seilkhanov Synthesis and properties of new naphthyl-containing thiosemicarbazides and thioureas.....	166
U. Nazarbek, P. Abdurazova, G. Kambarova, Y. Raiymbekov Machine learning-based prediction of temperature-driven solubility changes in aqueous salt solutions.....	184
R.S. Orazbekova, S.A. Tungatarova, A.E. Tolembek, A.O. Aidarova, M.K. Yerkiabaeva Catalytic processing of renewable raw materials into hydrogen-containing fuel mixtures.....	194
S.K. Rakhimova, R.I. Jalmakhanbetova, G.K. Mukusheva, A.A. Asylbekova, Zh. Zh. Zhumagaliyeva Spectroscopic analysis of methanol extract of <i>Ziziphora bungeana</i> Juz. and study of its antibacterial activity.....	207
R.K. Rakhmetullaeva, B. Khavilkhairat, N.B. Sarova, G.O. Rvaidarova, A.N. Nurlybayeva Copolymers based on acrylic acid for water purification from heavy metal ions.....	219
A.N. Sabitova, Zh.S. Kassymova, R.E. Mukiyanova, B.B. Bayahmetova, N.N. Nurgaliev Investigation of the effectiveness of metallurgical slags in fertilizer production.....	233
E.T. Talgatov, D.A. Bibatyrova, A.A. Naizabaev, S.A. Kuttybayeva, A.Z. Abilmagzhanov Selective hydrogenation of phenylacetylene over polymer-modified Pd catalysts immobilized on inorganic supports.....	243
S. Tyanakh, T.O. Khamitova, A.P. Nauanova, D.M. Kereevna, A.S. Darmanbayeva Study of the properties of humic acids synthesized from brown coal of the Kuznetsk and the Kumuskuduk deposits.....	255
A.A. Turgunbaeva, G.N. Gemejiyeva, N.A. Sultanova Investigation of the chemical composition of the chloroform extract of <i>Rheum</i> <i>Tataricum</i> L. f. By gas-chromatography.....	275

МАЗМҰНЫ

Ә.Д. Алахунова, Л.Э. Агибаева, Р.А. Мангазбаева Метилцеллюлоза негізінде гидрогельдерді радиациялық өңдеу әдісімен алу.....	11
А.П. Ауешов, К.Т. Арынов, Ч.З. Ескибаева Магнийдің бейорганикалық қосылыстарын алу мақсатында серпентинитті қайта өңдеудің ресурстық және экономикалық тиімділігі.....	29
С. Дүзелбаева, Б. Иманғалиева, А. Алдиярова, Н. Совет, Б. Бақтияров Жасанды полимерге балама ретінде крахмалдан биополимер алу және оның биоыдырау қасиеттерін зерттеу.....	41
Г.Д. Джетписбаева, Б.К. Масалимова, В.А. Садыков, А. Дарменбаева, Г.Б. Аубакирова Фишер-Тропш синтезінің Со-құрамды катализаторларының талғамдылығы мен тұрақтылығына дайындау әдістерінің әсері.....	64
Б.К. Кенжалиев, А.К. Койжанова, Т.Ю. Суркова, З.Д. Досымбаева, Д.М. Есимова Техногендік шикізаттан алтынды сілтілеудің режимдері мен параметрлерін зерттеу.....	75
М.Қ. Құрманалиев, Ж.Е. Шаихова, Л.М. Калимолдина, С.О. Әбілқасова Краун-эфирлер негізіндегі жаңа талғамды сорбенттердің синтезі мен сорбциялық қасиеттері.....	92
Е. Қайратұлы, Э. К. Асембаева, А.Ж. Божбанов, Д.Е. Нурмуханбетова, Е.Ж. Габдуллина Құрамдастырылған сүтқышқылды өнімдердің физика-химиялық көрсеткіштерін бағалау.....	102
А.Б. Қуандықова, Б.Ж. Джиембаев, Н.И. Акылбеков, А.Б. Добрынин 4-Диметоксифосфорилтетрагидропиран(тиопиран)-4-олдардың молекулалық және кристалдық құрылымдары.....	115
Р.М. Құдайбергенова, С.А. Орынбаев, Е.А. Байбазарова, Қ.Б. Бөлекбаева, Г.А. Сейтбекова Ағынды суларды тұрақты тазартудың технологиялық жолдары.....	127
Г.М. Мадыбекова, А.Б. Исаева, Б.Ж. Муталиева, С.С. Битурсын Табиғи полимерлер негізіндегі, пробиотикалық микроорганизмдер қамтылған микрокапсулалардың физика-химиялық қасиеттері.....	140

М.М. Матаев, З.Б. Сарсенбаева, М.А. Нурбекова, М.Р. Абдраимова, К.Ж. Сейтбекова $FE_{0.84}MN_{1.12}O_3-IN_{0.12}FE_{1.88}O_3$ композитінің синтезі және морфологиялық талдауы.....	155
З. Молдахметов, С. Фазылов, О. Нүркенов, Ж. Ахметкәрімова, О. Сейілханов Жаңа нафтилді тиосемикарбазидтер мен тиомочевиналардың синтезі мен қасиеттері.....	166
У. Назарбек, П. Абдуразова, Ғ. Қамбарова, Е. Райымбеков Сулы ерітінділердегі тұздардың ерігіштігінің температуралық өзгерістерін машиналық оқыту әдістерімен болжау.....	184
Р.С. Оразбекова, С.А. Тунгатарова, А.Е. Төлембек, А.О. Айдарова, М.Қ. Еркібаева Жаңартылатын шикізатты құрамында сутегі бар отын қоспаларына дейін каталитикалық өңдеу.....	194
С.Қ. Рахимова, Р.И. Джалмаханбетова, Г.К. Мукушева, А.А. Асылбекова, Ж.Ж. Жумағалиева <i>Ziziphora Bungeana</i> Juz. метанолды сығындысын спектроскопиялық талдау және оның бактерияға қарсы белсенділігін зерттеу.....	207
Р.Қ. Рахметуллаева, Б. Хавилхайрат, Н.Б. Сарова, Г.О. Рвайдарова, А.Н. Нурлыбаева Ауыр металл иондарынан су тазалауға арналған акрил қышқылы негізіндегі сополимерлер.....	219
А.Н. Сабитова, Ж.С. Касымова, Р.Е. Мукиянова, Б.Б. Баяхметова, Н.Н. Нургалиев Тыңайтқыштар өндірісіндегі металлургиялық шлактардың тиімділігін зерттеу.....	233
Э.Т. Талғатов, Д.А. Бибатырова, А.А. Найзабаев, Ш.Ә. Құттыбаева, А.З. Абильмагжанов Бейорганикалық тіректерде иммобилизацияланған полимермен модификацияланған PD катализаторлары бойынша фенилацетиленді селективті гидрогенизациялау.....	243
С. Тянах, Т.О. Хамитова, А.П. Науанова, Д.М. -Кереевна, А.С. Дарменбаева Кузнецк және Күмісқұдық қоңыр көмірінен синтезделіп алынатын гумин қышқылдарының қасиеттерін зерттеу.....	255
А.А. Тургунбаева, Н.Г. Гемеджиева, Н.А. Султанова <i>Rheum Tataricum L. f.</i> өсімдігінің хлороформ сығындысының химиялық құрамын газ хроматография әдісімен зерттеу.....	275

СОДЕРЖАНИЕ

A.D. Alakhunova, L.E. Agibayeva, R.A. Mangazbayeva Получение гидрогелей на основе метилцеллюлозы методом радиационной обработки.....	11
A.P. Auyeshov, K.T. Arynov, Ch.Z. Yeskibayeva Ресурсная и экономическая эффективность утилизации отходов серпентинита для производства неорганических соединений магния.....	29
S. Duzelbayeva, B. Imangaliyeva, A. Aldiyarova, N. Sovet, B. Baktiyarov Получение биополимера из крахмала как альтернатива искусственному полимеру и исследование его биоразлагаемых свойств.....	41
G.D. Jetpisbayeva, B.K. Massalimova, V.A. Sadykov, A. Darmenbayeva, G.B. Aubakirova Влияние методов получения на селективность и стабильность катализаторов, содержащих кобальт, для синтеза по Фишеру-Тропшу.....	64
B.K. Kenzhaliyev, A.K. Koizhanova, T.Yu. Surkova, Z.D. Dosymbayeva, D.M. Yessimova Исследование режимов и параметров выщелачивания золота из техногенного сырья.....	75
M.K. Kurmanaliev, Zh.E. Shaikhova, L.M. Kalimoldina, S.O. Abilkasova Синтез и сорбционные свойства новых селективных сорбентов на основе краун-эфиров.....	92
E. Kairatuly, E.K. Assembayeva, A.Zh. Bozhbanov, D.E. Nurmukhanbetova, E.Zh. Gabdullina Оценка физико-химических показателей комбинированных кисломолочных продуктов.....	102
A.B. Kuandykova, B.Zh. Dzhiembaev, N.I. Akyzbekov, A.B. Dobrynin Молекулярные и кристаллические структуры 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран(тиопиран)-4-ола.....	115
R.M. Kudaibergenova, S.A. Orynbayev, E.A. Baibazarova, K.B. Bulekbayeva, G.A. Seitbekova Технологические пути устойчивой очистки сточных вод.....	127
G.M. Madybekova, A.B. Issayeva, B.Zh. Mutaliyeva, S.S. Bitursyn Физико-химические свойства микрокапсул на основе природных полимеров, содержащих пробиотические микроорганизмы.....	140

M.M. Mataev, Z.B. Sarsenbayeva, M.A. Nurbekova, M.R. Abdraimova, K.Zh. Seitbekova Синтез и морфологический анализ композита Fe _{0.84} Mn _{1.12} O ₃ -In _{0.12} Fe _{1.88} O ₃	155
Z. Muldakhmetov, S. Fazylov, O. Nurkenov, Zh. Akhmetkarimova, O. Seilkhanov Синтез и свойства новых нафтилилсодержащих тиосемикарбазидов и тиомочевин.....	166
U. Nazarbek, P. Abdurazova, G. Kambarova, Y. Raiymbekov Прогнозирование изменений растворимости солей в воде в зависимости от температуры с использованием машинного обучения.....	184
R.S. Orazbekova, S.A. Tungatarova, A.E. Tolembek, A.O. Aidarova, M.K. Yerkibaeva Каталитическая переработка возобновляемого сырья в водородсодержащие топливные смеси.....	194
S.K. Rakhimova, R.I. Jalmakhanbetova, G.K. Mukusheva, A.A. Asylbekova, Zh. Zh. Zhumagaliyeva Спектроскопический анализ метанольного экстракта <i>Ziziphora bungeana</i> Juz. и исследование его антибактериальной активности.....	207
R.K. Rakhmetullaeva, B. Khavilkhairat, N.B. Sarova, G.O. Rvaidarova, A.N. Nurlybayeva Кополимеры на основе акриловой кислоты для очистки воды от ионов тяжёлых металлов.....	219
A.N. Sabitova, Zh.S. Kassymova, R.E. Mukiyanova, B.B. Bayahmetova, N.N. Nurgaliev Исследование эффективности металлургических шлаков при производстве удобрений.....	233
E.T. Talgatov, D.A. Bibatyrova, A.A. Naizabaev, S.A. Kuttybayeva, A.Z. Abilmagzhanov Селективное гидрирование фенилэтина на модифицированных полимерах PD-катализаторах, иммобилизованных на неорганических носителях.....	243
S. Tyanakh, T.O. Khamitova, A.P. Nauanova, D.M. Kereevna, A.S. Darmenbayeva Исследование свойств гуминовых кислот, синтезированных из бурого угля Кузнецкого и Кумускудукского месторождений.....	255
A.A. Turgunbaeva, G.N. Gemejiyeva, N.A. Sultanova Исследование химического состава хлороформного экстракта <i>Rheum</i> <i>Tataricum</i> L. f. методом газовой хроматографии.....	275

© **A.D. Alakhunova¹, L.E. Agibayeva^{1*}, R.A. Mangazbayeva², 2025.**

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan.

*E-mail: Laura.Agibaeva@kaznu.edu.kz

OBTAINING OF METHYLCELLULOSE-BASED HYDROGELS USING RADIATION TREATMENT METHOD

Assem Darkhankyzy Alakhunova — Master of Technical Sciences, Department of Chemistry and Technology of Organic Compounds, Natural Substances and Polymers, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: assem.u7@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0003-1065-4278>;

Laura Erlanovna Agibayeva — PhD, Senior Lecturer, Department of Chemistry and Technology of Organic Compounds, Natural Substances and Polymers, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: Laura.Agibaeva@kaznu.edu.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5058-5305>;

Rauash Amantayevna Mangazbayeva — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Chemical and Biochemical Engineering, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: r.mangazbayeva@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1876-591X>.

Abstract. This paper is dedicated to the synthesis of methylcellulose-based hydrogels using the radiation treatment method. Usually, irradiation of polysaccharides, including cellulose derivatives, leads to their destruction, resulting in the formation of chains with lower molecular weight. The formation of cross-linked structures is complicated due to the rigid structure of macromolecules and the predominance of chemical bond breakage under ionizing radiation. Hydrogels based on polysaccharides can be obtained under strict control of irradiation dose, dose rate, temperature, polymer concentration, and other factors. The paper discusses the method of obtaining methylcellulose-based hydrogels by irradiating with accelerated electrons at doses ranging from 20 to 100 kGy. The process of forming a three-dimensional cross-linked structure as a result of radiation treatment was studied and confirmed using sol-gel analysis, viscometry, and IR spectroscopy. At high irradiation doses and corresponding temperature increase in the system, the yield of the gel fraction decreases due to the phase separation of the methylcellulose aqueous solution into more concentrated and diluted phases, caused by the presence of LCST. Increasing the polysaccharide concentration in the initial solution leads to a reduction in the gel fraction, which may indicate the predominance of the destruction process under these conditions. Results of the swelling degree analysis of

MC hydrogels show that the irradiation dose practically does not affect the cross-linking density of the obtained gels. Furthermore, MC hydrogels exhibit a higher swelling ability in water than in ethanol, which is related to the nature of the polymer-solvent interaction.

Keywords: methylcellulose, radiation treatment, hydrogels, sol-gel analysis, cross-linking, destruction

© Ә.Д. Алахунова¹, Л.Э. Агибаева^{1*}, Р.А. Мангазбаева², 2025.

¹Әл-Фарабиатындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Satbayev University, Алматы, Қазақстан.

*E-mail: Laura.Agibaeva@kaznu.edu.kz

МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА НЕГІЗІНДЕ ГИДРОГЕЛЬДЕРДІ РАДИАЦИЯЛЫҚ ӨНДЕУ ӘДІСІМЕН АЛУ

Алахунова Әсем Дарханқызы — техника ғылымдарының магистрі, органикалық заттар, табиғи қосылыстар және полимерлер химиясы мен технологиясы кафедрасы, әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: assem.u7@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0003-1065-4278>;

Агибаева Лаура Эрлановна — PhD, органикалық заттар, табиғи қосылыстар және полимерлер химиясы мен технологиясы кафедрасының аға оқытушысы, әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: Laura.Agibaeva@kaznu.edu.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5058-5305>;

Мангазбаева Рауаш Амантаевна — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Химиялық және биохимиялық инженерия кафедрасының меңгерушісі, Satbayev University, Алматы, Қазақстан,

E-mail: r.mangazbayeva@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1876-591X>.

Аннотация. Бұл жұмыс метилцеллюлоза негізіндегі гидрогельдерді радиациялық өңдеу әдісімен алу мәселесіне арналған. Әдетте полисахаридтерді, оның ішінде целлюлоза туындыларын сәулелендіру олардың деструкциясына әкеледі, бұл молекулалық массасы төмен тізбектерді тудырады, ал ионданған сәулелену әсерінен химиялық байланыстардың үзілуі мен макромолекулалардың қатты құрылымына байланысты желімделген құрылымдардың түзілуі қиынға соғады. Полисахаридтер негізіндегі гидрогельдер сәулелену дозасы, дозаның қуаты, температура, полимер концентрациясы және басқа да факторларды мұқият бақылау арқылы алынуы мүмкін. Жұмыста метилцеллюлоза негізіндегі гидрогельдерді 20-100 кГр дозалары бойынша жылдамдатылған электрондармен сәулелендіру әдісімен алуы қарастырылды. Радиациялық өңдеу нәтижесінде үш өлшемді торланған құрылымның түзілу процесі золь-гель талдауы, вискозиметрия және ИҚ-спектроскопия әдістерімен зерттеліп, расталды. Жоғары дозада сәулелендіру және жүйедегі температураның көтерілуі кезінде, метилцеллюлоза су ерітіндісінің фазалық жіктелуі нәтижесінде гель фракциясының шығуы төмендейді, бұл ТКЕТ-ның болуымен түсіндіріледі. Полисахаридтің бастапқы ерітіндідегі концентрациясының артуы гель фракциясының үлесін төмендетеді,

бұл осы жағдайларда декструкция процесінің басым болуын көрсетеді. МЦ гидрогельдерінің ісіну дәрежесін талдау нәтижелері көрсеткендей, сәулелену дозасы алынған гельдердің торлану тығыздығына іс жүзінде әсер етпейді. Сонымен қатар, МЦ гидрогельдері суда этанолға қарағанда жоғары ісіну қабілетіне ие, бұл полимер мен еріткіш арасындағы өзара әрекеттесу сипатына байланысты.

Түйін сөздер: метилцеллюлоза, радиациялық сәулелендіру, гидрогельдер, золь-гель талдауы, торлану, декструкция

© А.Д. Алахунова¹, Л.Э. Агибаева^{1*}, Р.А. Мангазбаева², 2025.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Satbayev University, Алматы, Казахстан.

*E-mail: Laura.Agibaeva@kaznu.edu.kz

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ

Алахунова Әсем Дарханқызы — магистр технических наук, кафедра химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, НАО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан,

E-mail: assem.u7@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0003-1065-4278>;

Агибаева Лаура Эрлановна — PhD, старший преподаватель кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров, НАО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан,

E-mail: Laura.Agibaeva@kaznu.edu.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5058-5305>;

Мангазбаева Рауаш Амантаевна — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, заведующий кафедрой Химической и биохимической инженерии, Satbayev University, Алматы, Казахстан,

E-mail: r.mangazbayeva@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1876-591X>.

Аннотация. Данная работа посвящена синтезу гидрогелей на основе метилцеллюлозы с использованием метода радиационной обработки. Обычно облучение полисахаридов, включая производные целлюлозы, вызывает их декструкцию, что приводит к образованию цепей с более низкой молекулярной массой, а формирование сшитых структур затруднено из-за жесткой структуры макромолекул и преобладания разрыва химических связей под действием ионизирующего излучения. Гидрогели на основе полисахаридов путем облучения могут быть получены при строгом контроле дозы облучения, мощности дозы, температуры, концентрации полимера и других факторов. В работе рассматривается метод получения гидрогелей на основе метилцеллюлозы путем облучения ускоренными электронами при дозах от 20 до 100 кГр. Процесс образования трехмерной сшитой структуры в результате радиационной обработки был исследован и подтвержден с использованием золь-гель анализа, вискозиметрии и ИК-спектроскопии. При высоких дозах облучения и соответствующем повышении температуры в системе, выход гель-фракции уменьшается из-за фазового расслоения водного раствора метилцеллюлозы на более концентрированную и

разбавленную фазы, что обусловлено наличием НКТР. Увеличение концентрации полисахарида в исходном растворе ведет к снижению доли гель-фракции, что может свидетельствовать о преобладании процесса деструкции при таких условиях. Результаты анализа степени набухания гидрогелей МЦ показывают, что доза облучения практически не влияет на плотность сшивки полученных гелей. Кроме того, гидрогели МЦ обладают большей набухающей способностью в воде, чем в этаноле, что связано с характером взаимодействия полимера с растворителем.

Ключевые слова: метилцеллюлоза, радиационное облучение, гидрогели, золь-гель анализ, сшивание, деструкция

Введение. Радиационное облучение – практический метод, используемый для преобразования и получения высокоэффективных полимерных материалов с уникальными физико-химическими свойствами и широкого спектра применения путем формирования трехмерно сшитых структур, а также прививки и деструкции полимеров (Ashfaq et. al., 2020). Один из методов радиационной обработки, метод облучения электронным пучком (ОЭП) становится передовым подходом для оптимизации физических и механических свойств полимерных материалов, таких как диэлектрические, электрические, структурные и тепловые свойства (Raghu et. al., 2014). ОЭП имеет множество преимуществ, включая короткое время обработки, высокую эффективность, низкую стоимость оборудования и высокую доступность энергии (Shin et. al., 2015), в том числе и возможность его применения для синтеза новых полимерных материалов.

Как правило, существует 2 типа электронно-лучевых реакций, которые конкурируют во время излучения: разрыв цепи и цепная связь. Тип реакции при облучении зависит от нескольких параметров: поглощенной дозы, структуры полимера, температуры при облучении, а также функциональных групп полимера. Когда энергия ОЭП взаимодействует с полимерным материалом, она вызывает изменения в молекулярной структуре, такие как переход в возбужденное состояние, ионизация, перемещение атомов, карбонизация и образование свободных радикалов; в результате происходит расщепление цепи и образование поперечных связей (Raghu et. al., 2014). Радиация не только изменяет химическую структуру полимера, но и может усилить присутствие захваченных зарядов или создать дефекты в полимерной матрице. Таким образом, эти изменения ответственны за изменение диэлектрических, электрических, тепловых и других свойств радиационно обработанных полимеров.

Мощность дозы может быть переменной; облучение с помощью электронного пучка (ЭП) дает более высокую степень локальной концентрации радикалов (Kim et. al., 2015). Кроме того, облучение водорастворимых полимеров в водном растворе, благодаря высокому выходу радикалов, часто используется для образования гидрогелей. Гамма- или ЭП-облучение считается очень эффективным методом для получения макроскопических трехмерных решеток способных к набуханию. Принцип сшивания электронных пучков основан на фокусировке высокоэнергетических электронов, генерируемых ускорителем

электронов, в полимерной матрице с последующим образованием свободных радикалов (Nouh et. al., 2009). Связывание этих свободных радикалов приводит к увеличению молекулярной массы полимера (Rosiak et. al., 1999). Были предложены и изучены процессы синтеза на основе обработки электронными пучками или γ -излучением. Функциональные группы в полимерных цепях могут образовывать радикалы под действием электронного пучка или γ -излучения, и формирование суперабсорбирующих гидрогелей происходит за счет путем радикальной полимеризации. Гидрогель, полученный методом β -лучевого облучения, состоит из трехмерной сшитой полимерной сетки и водного раствора разветвленных молекул полимера (Fei et. al., 2000). В большинстве случаев излучение электронного пучка в диапазоне 20 – 100 кГр, является оптимальным условием сшивания многих полимеров (Kim et. al., 2015).

Вместе с тем, полимеры могут подвергаться деструкции после электронно-лучевой обработки. М. Бэр сообщил о снижении вязкости разрушения и изменения цвета растворов полимеров при использовании электронно-лучевого излучения в качестве метода упрочнения (Behr et. al., 2005).

Гидрогели, полученные путем радиационного облучения, синтезируются без применения токсичных химических реагентов и других добавок, а продукты такого синтеза являются биоразлагаемыми, что позволяет использовать их в качестве экологически чистых материалов для промышленного и фармацевтического использования (Fei et. al., 2000). Гидрогели могут быть получены при правильном контроле дозы облучения, мощности дозы, температуры, концентрации полимера и т.д.

Хотя радиационный метод хорошо работает для многих синтетических полимеров, его применение для синтеза гидрогелей на основе природных полимеров, таких как полисахаридов более проблематичен (Wach et. al., 2014). Как правило, облучение полисахаридов, в том числе производных целлюлозы, сопровождается деструкцией, в результате чего образуются цепи с пониженной молекулярной массой, а образование сшитых структур не представляется возможным из-за жесткоцепного строения макроцепи и преобладающего процесса разрыва химических связей под воздействием ионизирующего излучения (Ершов, 1998). Показано, что полимеры природного происхождения, облученные в твердом состоянии, подвергаются расщеплению ацетальных связей в основной цепи. Wach и соавторы изучали деграцию и сшивание различных производных целлюлозы с помощью высокоэнергетического излучения (Wac, et. al., 2004). Они показали, что в разбавленных растворах, а также в твердой форме молекулы целлюлозы разрушаются под действием высокоэнергетического излучения, но сшиваются при особых условиях. Henniges и соавторы доказали, что полисахаридные цепи могут быть деполимеризованы, а лигнин разлагается в результате обработки ОЭП за короткое время (Hennige, et. al. 2013). Авторы, исследовавшие влияние ОЭП на реакционную способность бамбуковой целлюлозы, подтвердили, что низкая полидисперсность может повысить реакционную способность целлюлозы за счет разрушения кристаллических и аморфных участков целлюлозы (Mohammad

Padzi, et. al., 2018).

Однако, в некоторых случаях с помощью высокоэнергетического излучения в мягких условиях можно получить химические гели в виде пасты. Разработаны некоторые методы сшивания полисахаридов под действием ионизирующего излучения с использованием добавки, способствующей процессу сшивания, например, алкинового газа или четыреххлористого углерода. Эти методы требуют добавок и специфических условий реакции, поэтому обработка довольно сложна (Kim et. al., 2015).

В связи с этим в данной работе рассматривается способ получения гидрогелей на основе метилцеллюлозы путем радиационного облучения, в частности путем облучения пучком ускоренных электронов.

Материалы и основные методы. Метилцеллюлоза (МЦ) производства "Sigma Aldrich" (США), с молекулярной массой 40000, вязкостью 400 сР, использовалась без дополнительной очистки. Хлорид натрия (NaCl) производства компании «РеактивСнаб» (Казахстан), степени чистоты «чда» использовался для приготовления 0,9% раствора путем растворения точно взвешенной навески NaCl в объеме дистиллированной воды. Этанол производства компании «Талгарский спирт завод» (Алматы), степени чистоты 96%, использовался без дополнительной обработки.

Радиационный синтез гелей эфиров целлюлозы. Водные растворы МЦ различных концентраций 10, 15, 20% были приготовлены путем взвешивания точной навески полимера на аналитических весах RADWAG AS-2201X (точность 0,0001 г) и растворения в рассчитанном объеме дистиллированной воды. С учетом характерной для водных растворов МЦ нижней критической температуры растворения приготовленные растворы хранились в холодильнике в течение 3-4 дней при температуре -3 – -4 °С, для обеспечения полной гомогенизации и во избежание пенообразования растворов. Далее растворы были упакованы в полиэтиленовые пакеты размером 5x5 и 10x10 см, масса раствора в каждом пакете составляла 5 г, для улучшения герметизации образцы вакуумировались двойным слоем, для дальнейшего радиационного облучения. Радиационная обработка образцов растворов полисахаридов проводилась на линейном ускорителе электронов ИЛУ-10 в РГП на ПХВ «Институт ядерной физики» Министерства энергетики Республики Казахстан (Алматы), при дозах облучения: 20, 40, 60, 80, 100 кГр.

Анализ физико-химических свойств полученных гелей.

Выход гель – фракции и золь – фракции сшитых гидрогелей рассчитывали по формуле:

$$G (\%) = \frac{m_{\text{сух.отн.}}}{m_{\text{снн.}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Z (\%) = 100\% - G(\%) \quad (2)$$

где $m_{\text{сух.отм.}}$ – масса сухого образца гидрогеля после промывки; $m_{\text{синт}}$ – начальная масса гидрогеля (синтезированного).

Определение вязкости золь-фракции гелей эфиров целлюлозы проводилось на микровязкозиметре Lovis 2000 M/E (AntonPaar), действие которого основано на измерении методом падающего шарика. Вязкость растворов метилцеллюлозы определяли на ротационном реометре RM200 Plus (Lamy Rheology).

ИК спектры водорастворимых гидрогелей на основе эфиров целлюлозы были получены с использованием спектрометра PerkinElmer - Spectrum 65 FT-IR с Фурье преобразователем, с разрешением 1 см⁻¹ в области 4000 – 500 см⁻¹. Образцы для анализа были использованы в виде тонкослойных пленок размером 1×1 см.

Степень набухания радиационно-сшитых гелей МЦ была определена гравиметрическим методом путем погружения образцов гидрогелей в стакан, содержащий 20 мл растворителя. В качестве растворителей были использованы дистиллированная вода, этанол и 0,9% раствор NaCl. Измерение массы образцов гидрогелей в разных растворителях проводили каждые 25 минут в течении 2,5 часов и до установления равновесной степени набухания образца. Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (3)$$

где m – масса набухшего гидрогеля, г; m_0 – начальная масса гидрогеля, г.

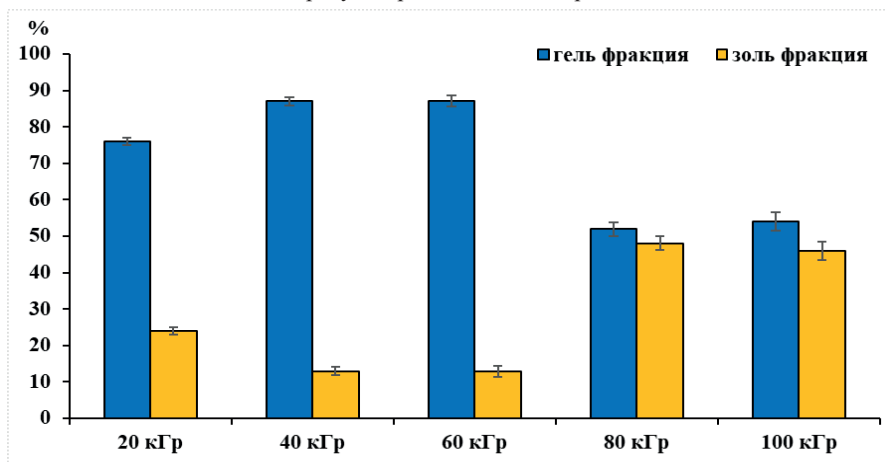
Результаты и их обсуждение. Как следует из введения, радиационное облучение – это выгодный метод, используемый для преобразования и получения полимерных материалов путем сшивания облучением. Преимуществами радиационного облучения являются одновременная стерилизация продукта в ходе синтеза и получение биоразлагаемых продуктов, которые все чаще используются в качестве экологически чистых материалов промышленного и фармацевтического назначения. В качестве источника радиационного облучения в данной работе были использованы пучки быстрых электронов. В целом электронно-лучевое излучение в диапазоне 20-100 кГр является эффективным средством сшивания полимеров (Kim et. al., 2015). В качестве объекта исследования была выбрана метилцеллюлоза, так как эфиры целлюлозы являются одним из самых широко используемых природных материалов в мире (Mohammad Padzil et. al., 2018).

Облучение полимерных материалов вызывает определенные эффекты, зависящие от вида полимера, параметров облучения, состояния обрабатываемого материала и т.д. (Furusawa, et. al., 2005). Две основные реакции, определяющие конечные свойства полимера, включают деструкция основной цепи, приводящее к уменьшению молекулярной массы макромолекул, и сшивание, противоположный процесс, заканчивающийся получением макроскопического, нерастворимого материала (геля). В зависимости от дозы излучения и энергии поглощения преобладает одна из конкурирующих реакций. Выход деструкции и сшивания, или, точнее, взаимное соотношение этих двух параметров, определяет результат.

В связи с этим полученные гели были исследованы методом золь-гель анализа для определения эффективности применения радиационного облучения для синтеза гелей метилцеллюлозы (рисунок 1).

Анализируя золь-гель фракции метилцеллюлозы, обработанных радиационным излучением, можно наблюдать преобладание продуктов реакции сшивания в растворах МЦ с концентрацией 10%. Выход геля фракции снижается при повышении доз до 80 кГр и 100 кГр, которые находятся в непосредственной близости по значениям. Отсутствие на первый взгляд определенной закономерности в выходе геля и золь фракций МЦ можно связать с особенностью полисахарида. МЦ является полимером, водные растворы которого характеризуются наличием нижней критической температуры растворения (НКТР), что приводит к изменению конформации макромолекул полисахарида при изменении температуры (Yoo et. al., 2013). Если учесть, что повышение дозы облучения сопровождается небольшим локальным нагревом и повышением температуры реакционной среды, то снижение выхода геля-фракции можно объяснить изменением в системе за счет фазового расслоения на более концентрированный и разбавленный слои в системе благодаря наличию НКТР, характерного водному раствору МЦ. Таким образом, выделяющиеся тепло способствует конформационным переходам МЦ, что оказывает значительное влияние на образованию трехмерной сетки эфира целлюлозы.

Рисунок 1. Результаты золь-гель анализа образцов 10% МЦ, подвергнутых радиационной обработке



Исходя из полученных результатов, высокие показатели сшивания наблюдаются у гелей МЦ, обработанных дозами облучения 40 кГр, 60 кГр. Это означает, что связь С–Н четвертичного атома углерода цепи МЦ разрывается, что в дальнейшем приводит к сшиванию макроцепей через связь С–С.

Далее были проанализированы золь фракции гелей метилцеллюлозы, полученных после радиационного облучения. Была изучена вязкость золь-фракций

и проведено сравнение с вязкостью исходного раствора метилцеллюлозы с целью изучения влияния дозы облучения на степень деструкции полисахарида (таблица 1). Исходя из данных, представленных в таблице 1, можно сделать вывод, что увеличение дозы облучения ведет к повышению степени деструкции полимеров, а точнее к снижению молекулярной массы МЦ. По результатам вискозиметрического анализа также можно сделать заключение, что с увеличением дозы облучения возрастает количество С-С связей в эфирах, целлюлозы подвергшихся разрыву.

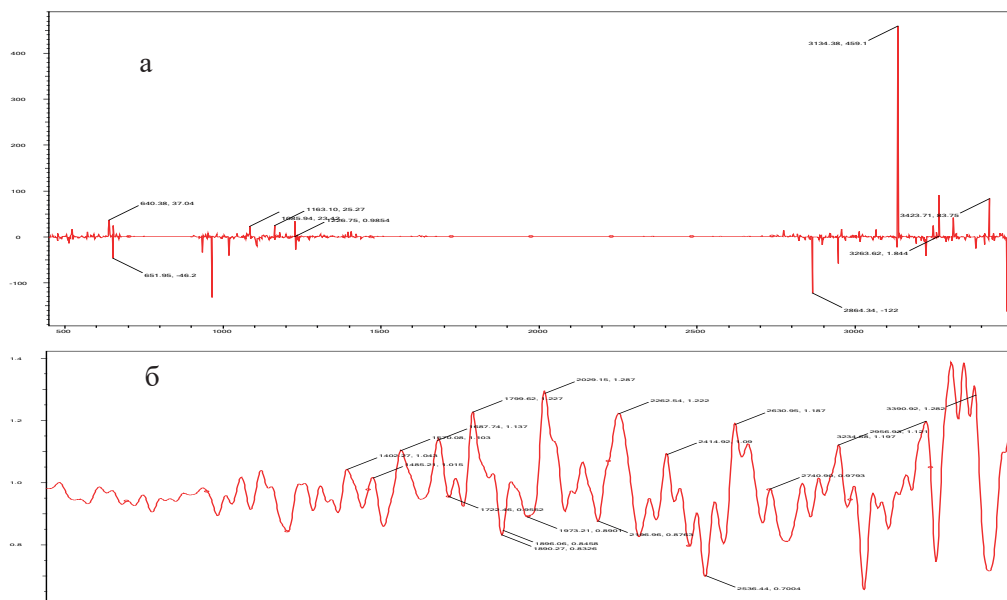
Таблица 1 – Результаты вискозиметрического анализа золь фракции 10% МЦ, полученных радиационным облучением

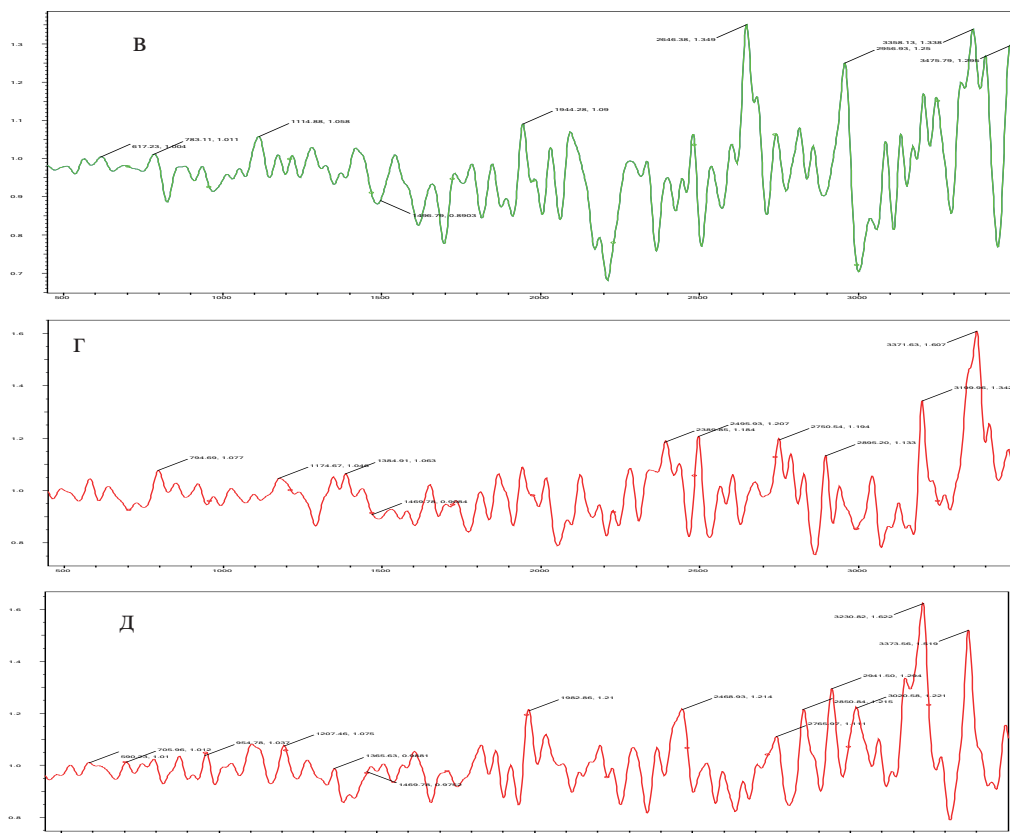
Доза облучения, кГр	Вязкость промытого полимера, Ра*s					
	0 кГр	20 кГр	40 кГр	60 кГр	80 кГр	100 кГр
МЦ 10%	198,1*	0,83102**	0,74128**	0,71295**	0,70481**	0,70975**

Примечание: *метод измерения цилиндр в цилиндре; **метод измерения по принципу Стокса (падающий шар)

Далее золь-фракция эфиров целлюлозы, обработанных пучком ускоренных электронов, была проанализирована методом ИК-спектроскопии (рисунок 2). По данным ИК-спектроскопии можно заметить, что получены спектры имеют общий вид характерный для низкомолекулярных веществ. Обилие пиков при различных длинах волн объясняется тем, что во время облучения происходит деструкция случайным образом, не только по С-С связям исходного полисахарида, но и по С-О, О-Н и др. как исходного МЦ, так и промежуточных продуктов распада.

Рисунок 2 – ИК-спектры пленок, полученных из золь фракции 10%-го водного раствора МЦ после обработки ускоренными электронами. Дозы облучения: 20 (а); 40 (б); 60 (в); 80 (г); 100 (д) кГр





На основании полученных результатов и литературных данных (Abad et al., 2016; Haji-Saied et. al., 2010; Chmielewski et. al., 2005) можно составить возможную схему сшивания и деструкции МЦ под действием радиационного облучения. На рисунках 3-4 показаны схемы конкурирующих реакций: сшивание и деструкция полимерной сетки. В первой реакции идет сшивание за счет разрыва связи O-R в заместителе эфиров целлюлозы, а во второй реакции – деструкция полимерной матрицы, за счет разрыва C-C связей вдоль основной макроцепи из-за неравномерного распределения энергии излучения.

Рисунок 3 – Возможная схема сшивания МЦ под действием радиационного облучения

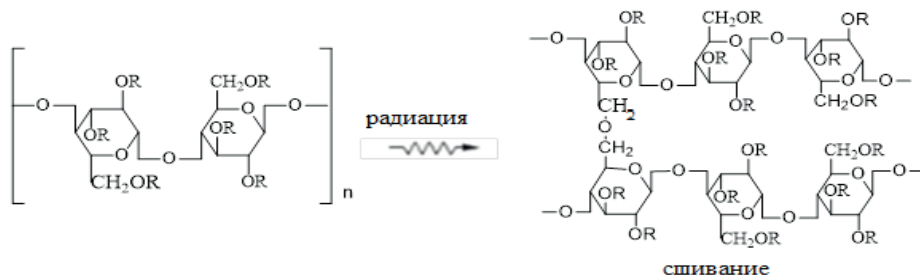
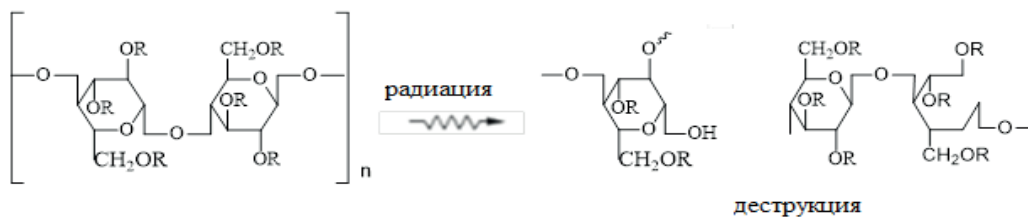


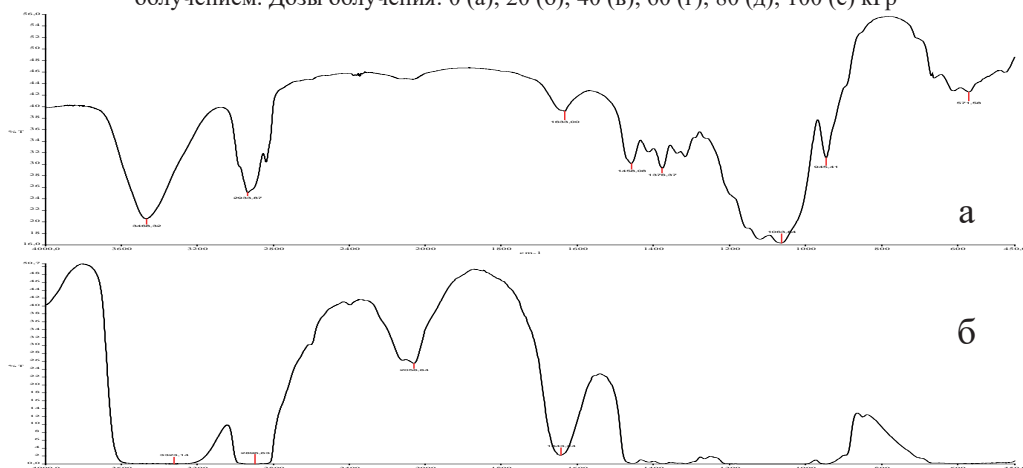
Рисунок 4 – Схема деструкции МЦ под действием радиационного облучения (Ершов, 1999)

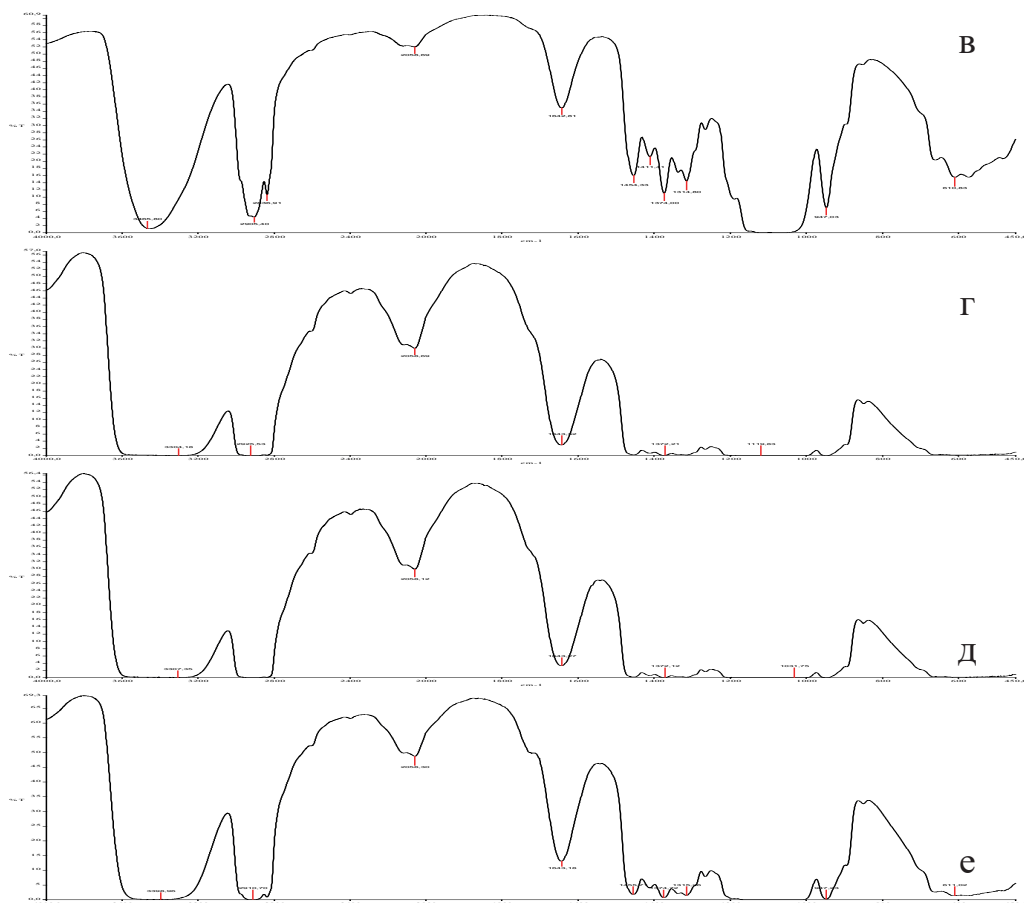


Согласно представленным схемам, радиационная энергия высокоионизирующего излучения поглощается всеми молекулами метилцеллюлозы, в результате молекулы переходят в возбужденное состояние. Возбужденные молекулы, в свою очередь, распадаются на свободные радикалы, что приводит к разрыву цепи по связям O-R и/или C-C. Радиационное разрушение макромолекул приводит к уменьшению степени сшивания синтезированного продукта и увеличению доли золь-фракции. При облучении метилцеллюлозы нарушается в основном упорядоченная система меж- и внутримолекулярных водородных связей (Kimura et al., 2016). В результате гидроксильные группы притягиваются к менее стабильным водородным связям, что вызывает снижение жесткости цепи (из-за внутренних молекулярных водородных связей), а также снижается степень кристалличности материала. В боковых цепях МЦ радикалы могут участвовать в реакциях сшивания после облучения, что приводит к образованию макроскопического геля (Chmielewski et al., 2005; Hennink et al., 2002).

Далее был проведен анализ структуры и физико-химических свойств геле-фракции МЦ, полученных радиационным облучением. Для установления влияния радиационного облучения на структуру, в частности на сшивание гелей МЦ был проведен ИК-анализ полученных образцов (рисунок 5).

Рисунок 5 – Результаты ИК-спектроскопии геле-фракции гелей МЦ, полученных радиационным облучением. Дозы облучения: 0 (а); 20 (б); 40 (в); 60 (г); 80 (д); 100 (е) кГр

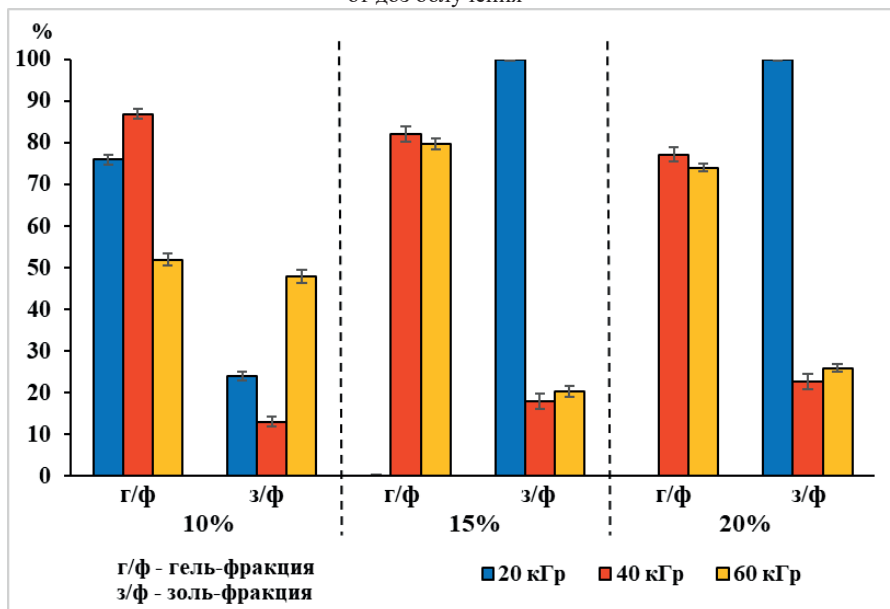




На ИК-спектрах сшитых гидрогелей МЦ наблюдаются пики в области 3304,18 - 3465,80 см⁻¹, которые могут быть интерпретированы как широкие колебания свободных гидроксильных групп и водородных связей. Полоса поглощения при 2836,91 - 2925,23 см⁻¹ полосы алифатических метокси- групп Alk-O-CH₃, а также полосы 2935,23 см⁻¹ можно интерпретировать, как колебание связей – CH₂– в алканах. В представленных ИК-спектрах в области пиков 2058,12-2058,84 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания C-H, а в области 1642,81 – 1643,32 см⁻¹ шестичленные циклы.

Далее в работе было изучено влияние концентрации исходных растворов эфиров целлюлозы на получение гелей методом радиационного облучения. Был проведен золь-гель анализ для образцов водных растворов МЦ с концентрацией 15 и 20%, обработанных 20-60 кГр. Результаты представлены в виде диаграмм для сравнительного анализа на рисунке 6.

Рисунок 6 – Результаты влияния концентрации МЦ на выход золь-гель фракции в зависимости от доз облучения



Как следует из рисунка 6, при повышении концентрации полисахарида 20 кГр недостаточно для получения сшитой структуры и формирования гелевой фракции практически отсутствует. При увеличении дозы облучения повышение концентрации полисахарида в исходном растворе ведет к формированию гелевой фракции в меньшем количестве по сравнению с 10%-м раствором, из чего можно предположить, что повышение концентрации полисахарида до 15% и 20% сопровождается преобладанием процесса деструкции по сравнению со сшиванием.

Одной из важнейших характеристик гелей является их набухающая способность, которая является основополагающим фактором при определении практического применения гелей. В связи с этим в работе изучено набухание гидрогелей, полученных путем радиационного облучения 10% растворов МЦ.

В данной работе были выбраны три разных растворителя для сравнения степени набухания МЦ: дистиллированная вода, 0,9% NaCl (физиологический раствор) и этиловый спирт, так как набухание геля зависит от природы растворителя и самого полимера. На рисунках 7-9 указаны результаты набухания гелей МЦ, полученных радиационным облучением.

Рисунок 7 – Кинетика набухания радиационно синтезированного геля МЦ в дистиллированной воде

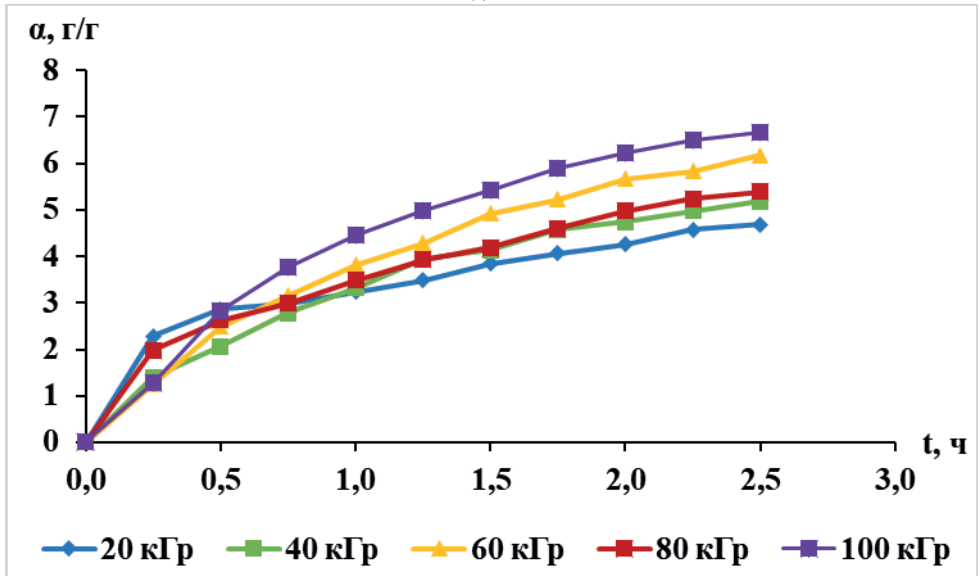


Рисунок 8 – Кинетика набухания радиационно синтезированного геля МЦ в этаноле

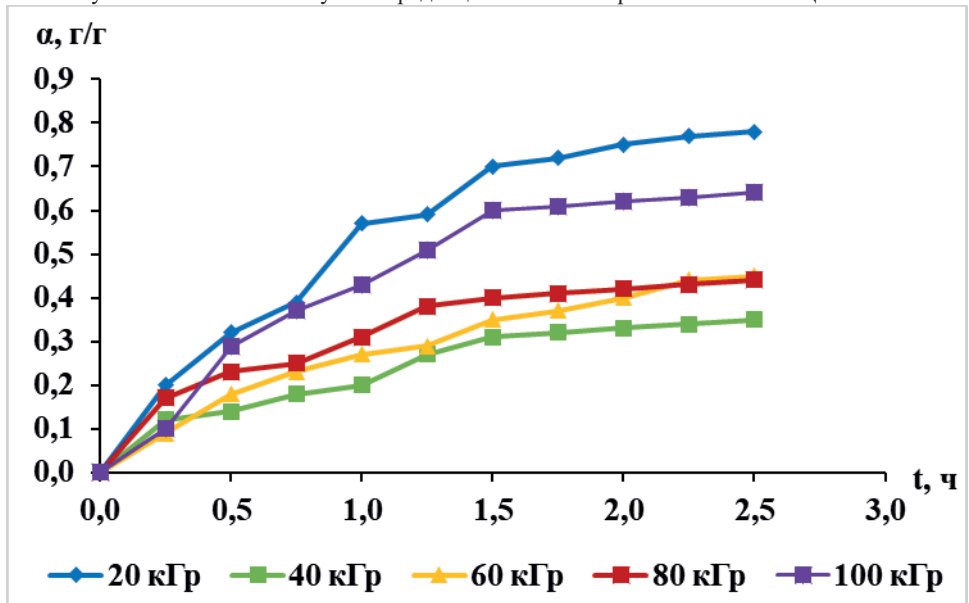
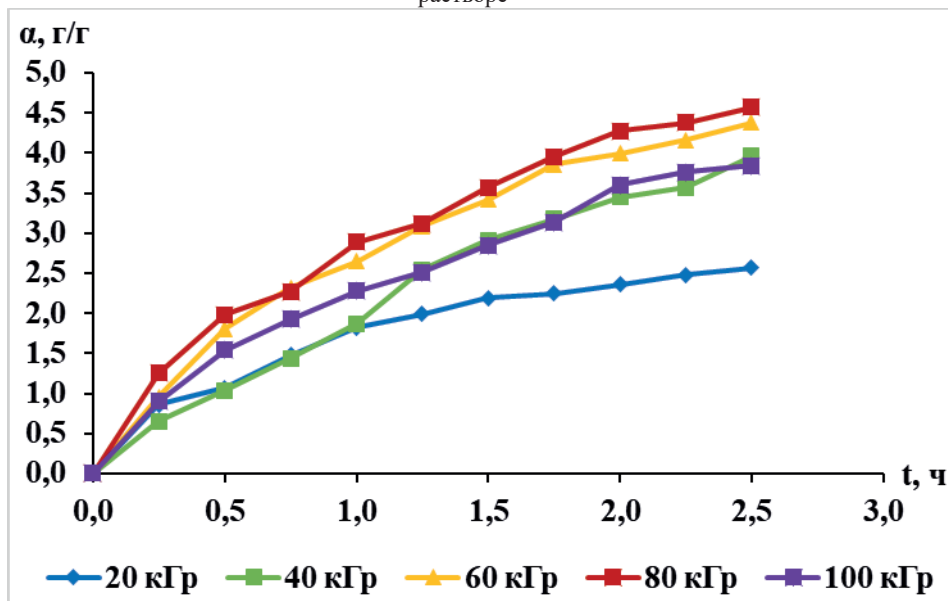


Рисунок 9 – Кинетика набухания радиационно синтезированного геля МЦ в физиологическом растворе

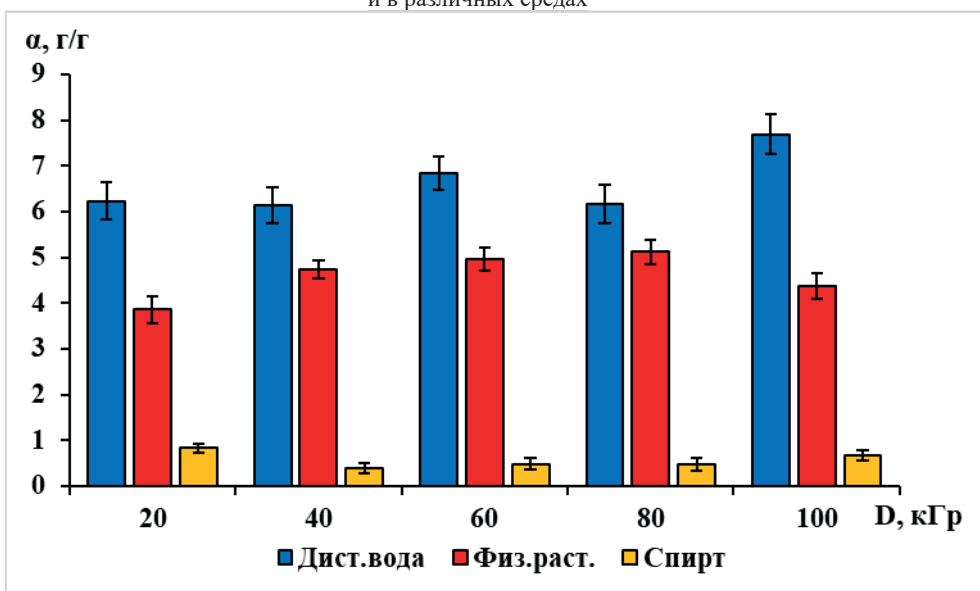


Из графиков по кинетике набухания следует единая закономерность для МЦ: гели обладают более высокой степенью набухания в воде и самыми низкими показателями набухания в этиловом спирте. Как отмечалось ранее, набухание геля зависит от природы растворителя и самого полимера, а точнее от отношения между собой компонентов в системе полимер-растворитель. Низкая полярность этилового спирта по отношению к эфирам целлюлозы обуславливает более низкую набухающую способность гелей на их основе в данном растворителе.

Высокая водопоглощающая способность гидрогелей обусловлена гидрофильными функциональными группами, присоединенными к полимерному основанию (Abad et al., 2016). Набухание полученных гелей в физиологическом растворе наблюдается ниже, чем в воде, но выше чем в этиловом спирте. Также по графикам кинетики набухания гелей МЦ, представленных на рисунках 7-9, можно наблюдать постепенное набухание гелей в течение 2,5 часов. Данный факт можно объяснить наличием системы водородных связей между цепями полисахаридов, что влияет на взаимодействие в системе полимер-растворитель, а также в системах полимер-полимер и растворитель-растворитель. При набухании происходит постепенное разрушение данных водородных связей с последующим усилением взаимодействия полимер-растворитель.

Для детального анализа и сравнения между собой набухающей способности гелей радиационно облученной МЦ, была измерена степень набухания гелей полисахарида по истечению 48 часов, то есть равновесная степень набухания гелей. Результаты сравнительного анализа представлены в виде диаграммы на рисунке 10.

Рисунок 10 – Равновесная степень набухания гидрогелей МЦ 10% при разных дозах облучения и в различных средах



Как следует из диаграммы, представленной на рисунке 10, можно сделать вывод, что с повышением дозы облучения увеличивается значение равновесной степени набухания гелей МЦ. Данный факт можно объяснить образованием более прочной сетки в гель-фракции гелей полисахарида. Но при этом значения равновесной степени набухания не сильно разнятся и практически лежат в одном диапазоне для всех значений дозы облучения для каждого вида растворителя. Например, равновесная степень набухания в воде гелей МЦ, синтезированных в интервале от 20 до 100 кГр, колеблется в диапазоне от 6,24 до 7,69 г/г. Это свидетельствует об образовании трехмерно сшитой сетки гидрогеля полисахарида практически с одинаковой плотностью сшивки. Из этого следует, что доза облучения практически не влияет на плотность сшивки полученных гелей. При облучении МЦ на начальном этапе происходит ионизация полимера по O-R связям, что приводит к сшивке полимера. Дальнейшее увеличение дозы облучения до 80-100 кГр приводит к разрыву C-C связи в основной цепи полимера, что в дальнейшем способствует деструкции полисахарида. В результате увеличивается выход золь-фракции, что коррелирует с результатами золь-гель анализа (рисунок 1).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что доза облучения 20 кГр является недостаточной для получения прочно сшитых гелей с высоким выходом при синтезе, способных к более интенсивному набуханию. Кроме того, можно сделать вывод, что использование доз 80-100 кГр, является экономически не выгодным, несмотря на высокие показатели степени набухания. Таким образом, оптимальными дозами для облучения эфиров целлюлозы является 40-60 кГр.

Заклучение. В работе были получены гели на основе метилцеллюлозы путем радиационного облучения ускоренными электронами при дозах от 20 до 100 кГр. Получение трехмерной сшитой сетки в результате радиационной обработки было изучено и доказано с помощью золь-гель анализа, вискозиметрии и ИК-спектроскопии. По результатам золь-гель анализа установлено протекание двух конкурирующих реакций: реакции сшивания и деструкции при радиационном облучении водного раствора МЦ. Сшивание макромолекул МЦ в водном растворе под радиационным облучением происходит за счет разрыва связи О-Р в заместителе эфиров целлюлозы, а деструкция полимерной матрицы – за счет разрыва С-С связей вдоль цепи из-за неравномерного распределения энергии излучения. При высоких значениях дозы облучения, и соответственно повышения температуры в системе, выход гель-фракции снижается из-за фазового расслоения водного раствора МЦ на более концентрированную и разбавленные фазы за счет наличия НКТР. Определено влияние концентрации полисахарида на выход гель фракций метилцеллюлозы путем радиационного облучения. Повышение концентрации полисахарида в исходном растворе ведет к снижению доли гель-фракции, из чего можно предположить о возможном преобладании процесса деструкции при данных условиях. Из результатов анализа степени набухания гелей МЦ следует, что доза облучения практически не влияет на плотность сшивки полученных гелей. При этом гели МЦ показали более высокую набухающую способность в воде, чем в этаноле, что объясняется характером взаимодействия полимер-растворитель.

References

- Ershov B.G. (1998) Radiacionno-himicheskaya destrukciya cellyulozy i drugih polisaharidov [Radiation-chemical destruction of cellulose and other polysaccharides]. *Uspekhi himii* [Advances in Chemistry], 67(4). — P. 353-375. (in Russian)
- Abad L.V., Al-Assaf S., Coqueret X., Duarte C., Kume T., Lacroix M., Zaman K., Sáfrány Á., Sen M., Tahtat D., Ulanski P. (2016) *The Radiation Chemistry of Polysaccharides*. Vienna: International Atomic Energy Agency. — P. 485 ISBN:978-92-0-101516-7. (in English)
- Ashfaq A., Clochard M.C., Coqueret X., Dispenza C., Driscoll M.S., Ulański P., Al-Sheikhly M. (2020) Polymerization reactions and modifications of polymers by ionizing radiation. *Polymers*, 12(12). — P. 2877. DOI: 10.3390/polym12122877. (in English)
- Behr M., Rosentritt M., Faltermeier A., Handel G. (2005) Electron beam irradiation of denture base materials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 16(2). — P. 175-181. DOI: 10.1007/s10856-005-5905-y. (in English)
- Chmielewski A.G., Haji-Saeid M., Ahmed S. (2005) Progress in radiation processing of polymers. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 236(1). — P. 44-54. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.03.247. (in English)
- Fei B., Wach R.A., Mitomo H., Yoshii F., Kume T. (2000) Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. I. Radiation-induced crosslinking of CMC. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(2). — P. 278-283. DOI: 10.1002/1097-4628(20001010)78:2<278::AID-APP60>3.0.CO;2-9. (in English)
- Furusawa K., Dobashi T., Morishita S., Oyama M., Hashimoto T., Shinyashiki N., Yagihara S., Nagasawa N. (2005) Structural and kinetic modification of aqueous hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) induced by electron beam irradiation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 353. — P. 9-20. DOI: 10.1016/j.physa.2004.12.068. (in English)
- Haji-Saeid M., Safrany A., Sampa M.H. de O., Ramamoorthy N. (2010) Radiation processing of natural polymers: The IAEA contribution. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(3). — P. 255-260. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.11.001. (in English)

Henniges U., Hasani M., Potthast A., Westman G., Rosenau T. (2013) Electron beam irradiation of cellulosic materials-opportunities and limitations. *Materials*, 6(5). —P. 1584-1598 DOI: 10.3390/ma6051584. (in English)

Hennink W.E., van Nostrum C.F. (2002) Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 54(1). — P. 13-36 DOI: 10.1016/s0169-409x(01)00240-x. (in English)

Kim S.M., Fan H., Cho Y.J., Eo M.Y., Park J.H., Kim B.N., Lee B.C., Lee S.K. (2015) Electron beam effect on biomaterials I: Focusing on bone graft materials. *Biomaterials Research.*, 19, 10. DOI: 10.1186/s40824-015-0031-5. (in English)

Kimura A., Nagasawa N., Shimada A., Taguchi M. (2016) Crosslinking of polysaccharides in room temperature ionic liquids by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 124. —P. 130-134 DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.10.025. (in English)

Mohammad Padzil F.N., Gan S., Zakaria S., Mohamad S.F., Mohamed N.H., Seo Y.B., Ellis A. V. (2018) Increased solubility of plant core pulp cellulose for regenerated hydrogels through electron beam irradiation. *Cellulose*, 25. — P. 4993-5006. DOI: 10.1007/s10570-018-1933-x. (in English)

Nouh S.A., Mohamed A., El Hussieny H.M. (2009) Thermal and optical properties of electron beam irradiated Cellulose triacetate. *Indian Journal of Physics*, 83(6). — P. 813-819. DOI: 10.1007/s12648-009-0031-1. (in English)

Raghu S., Kilarkaje S., Sanjeev G., Nagaraja G.K., Devendrappa H. (2014) Effect of electron beam irradiation on polymer electrolytes: Change in morphology, crystallinity, dielectric constant and AC conductivity with dose. *Radiation Physics and Chemistry*, 98. — P. 124-131. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.01.024. (in English)

Rosiak J.M., Ulański P. (1999) Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, 55(2). — P. 139-151. DOI: 10.1016/S0969-806X(98)00319-3. (in English)

Shin H.K., Park M., Kang P.H., Rhee K.Y., Park S.J. (2015) Role of electron beam irradiation on superabsorbent behaviors of carboxymethyl cellulose. *Research on Chemical Intermediates*, 41(9). — P. 6815-6823. DOI: 10.1007/s11164-014-1779-2. (in English)

Wach R.A., Mitomo H., Yoshii F. (2004) ESR investigation on gamma-irradiated methylcellulose and hydroxyethylcellulose in dry state and in aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261. — P. 113-118. DOI: 10.1023/B:JRNC.0000030943.48622.33. (in English)

Wach R.A., Rokita B., Bartoszek N., Katsumura Y., Ulanski P., Rosiak J.M. (2014) Hydroxyl radical-induced crosslinking and radiation-initiated hydrogel formation in dilute aqueous solutions of carboxymethylcellulose. *Carbohydrate Polymers*, 112. — P. 412-415. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.007. (in English)

Yoo Y.J., Um I.C. (2013) Examination of thermo-gelation behavior of HPMC and HEMC aqueous solutions using rheology. *Korea Australia Rheology Journal*, 25(2). — P. 67-75. DOI: 10.1007/s13367-013-0007-8. (in English)

© A.P. Auyeshov¹, K.T. Arynov², Ch.Z. Yeskibayeva¹, 2025.

¹M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan;

²Institute of Innovative Research and Technology, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: centersapa@mail.ru

RESOURCE AND ECONOMIC EFFICIENCY OF SERPENTINITE WASTE UTILIZATION FOR THE PRODUCTION OF INORGANIC MAGNESIUM COMPOUNDS

Auyeshov Abdrazakh Pernebayevich — Doctor of Technical Sciences, Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: abdrazahuesov@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3504-9117>;

Arynov Kazhmukhan Tohtiyarovich — Doctor of Technical Sciences, Professor, Institute of Innovative Research and Technology, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: i_technology@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1440-8248>;

Yeskibayeva Chaizada Zulpuharovna — Candidate of Technical Sciences, Associate professor of M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: centersapa@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-8440-1242>.

Abstract. This article explores the current state and future directions in the processing and utilization of serpentinite waste generated during the mining and beneficiation of chrysotile-asbestos ores in Russia and Kazakhstan. Inefficient management of this waste leads to significant environmental impacts and deterioration of ecological conditions in industrial regions. A critical review of recent scientific publications and developments in the production of magnesium compounds from serpentinite is presented. It is demonstrated that with proper technological approaches, serpentinite waste from chrysotile-asbestos processing can become a source of economic benefit. Examples are given of industrial production of high-purity chemical products derived from serpentinite waste. The article discusses the resource and economic efficiency of such processes, including research results obtained at M. Auezov South Kazakhstan University on the integrated processing of serpentinite waste from the Zhitikara deposit. The proposed technology involves an innovative approach using thermally activated serpentinite for the purification and neutralization of magnesium extraction solutions, enabling the production of high-purity magnesium compounds from low-grade mineral feedstock. The novelty lies in the combination of acid leaching with solid-phase reagents derived from the same waste, making the process more sustainable and economically efficient. The developed technologies can be implemented at chrysotile-asbestos

mining enterprises to reduce environmental burden and meet the increasing demand for magnesium compounds in Kazakhstan's industry. Utilization of serpentinite waste not only mitigates environmental impact but also supplies key industrial sectors with valuable magnesium-based products.

Key words: serpentinite waste, Zhitikara deposit, utilization, magnesium compounds, resource efficiency

This research was funded by the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant No. AP19676952).

© А.П. Ауешов¹, К.Т. Арынов², Ч.З. Ескибаева¹, 2025.

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан;

²Инновациялық зерттеулер және технология институты, Алматы, Қазақстан.

E-mail: centersapa@mail.ru

МАГНИЙДІҢ БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРЫН АЛУ МАҚСАТЫНДА СЕРПЕНТИНИТТІ ҚАЙТА ӨНДЕУДІҢ РЕСУРСТЫҚ ЖӘНЕ ЭКОНОМИКАЛЫҚ ТИІМДІЛІГІ

Ауешов Абдразах Пернебаевич — техника ғылымдарының докторы, М. Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің профессоры, Шымкент, Қазақстан,

E-mail: abdrazahuesov@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3504-9117>;

Арынов Кажмухан Тохтиярович — техника ғылымдарының докторы, Инновациялық зерттеулер және технология институтының профессоры, Алматы, Қазақстан,

E-mail: i_technology@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1440-8248>;

Ескибаева Чайзада Зулпухаровна — техника ғылымдарының кандидаты, М. Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің доценті, Шымкент, Қазақстан,

E-mail: centersapa@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-8440-1242>.

Аннотация. Мақалада Ресей мен Қазақстан кен орындарында хризотил-асбест кенін өндіру және байыту барысында пайда болатын серпентинит қалдықтарын өндеу және кәдеге жарату бойынша қазіргі жағдай мен перспективалық бағыттар қарастырылады. Мұндай қалдықтарды тиімді пайдаланбау өндірістік аймақтарда экологиялық жағдайдың нашарлауына және қоршаған ортаға айтарлықтай зиян келтіреді. Серпентиниттен магний қосылыстарын алу саласындағы соңғы ғылыми жарияланымдар мен әзірлемелерге сыни шолу ұсынылған. Хризотил-асбест қалдықтарын өндеуге арналған дұрыс технологиялық тәсілдерді қолдану арқылы серпентинит қалдықтарының экономикалық әлеуеті бар екені дәлелденді. Серпентинит қалдықтарынан жоғары тазалықтағы химиялық өнімдер өндірісінің мысалдары келтірілген. Сонымен қатар, Жітіқара кен орны серпентинит қалдықтарын кешенді өндеу бойынша М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінде алынған зерттеу нәтижелері негізінде ресурстық және экономикалық тиімділік мәселелері қарастырылды. Ұсынылған технологияда магнийді экстракциялау ерітінділерін тазарту және бейтараптандыру үшін термиялық активтендірілген серпентинитті қолдануға негізделген инновациялық

тәсіл ұсынылады. Бұл төмен сапалы минералдық шикізаттан жоғары тазалықтағы магний қосылыстарын алуға мүмкіндік береді. Жаңашылдығы – қышқылмен сілтілеу үдерісін сол қалдықтардан алынған қатты фазалық реагенттермен біріктіруінде, бұл әдісті неғұрлым орнықты әрі экономикалық тұрғыда тиімді етеді. Дайындалған технологияларды хризотил-асбест өндіретін кәсіпорындарда енгізу арқылы экологиялық жүктемені азайтып, Қазақстан өнеркәсібіндегі магний қосылыстарына деген өсіп келе жатқан сұранысты қанағаттандыруға болады. Серпентинит қалдықтарын кәдеге жарату тек экологиялық әсерді төмендетіп қана қоймай, сонымен қатар елдің әртүрлі өнеркәсіп салаларын құнды магний өнімдерімен қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: серпентинит қалдықтары, Жітіқара кен орны, кәдеге жарату, магний қосылыстары, ресурстық тиімділік

© А.П. Ауешов¹, К.Т. Арынов², Ч.З. Ескибаева¹, 2025.

¹Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

²Институт инновационных исследований и технологий, Алматы, Казахстан.

E-mail: centersapa@mail.ru

РЕСУРСНАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ УТИЛИЗАЦИИ СЕРПЕНТИНИТА С ПОЛУЧЕНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ

Ауешов Абдразах Пернебаевич — доктор технических наук, профессор Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: abdrazahauesov@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3504-9117>;

Арынов Кажмухан Тохтиярович — доктор технических наук, профессор Института инновационных исследований и технологий, Алматы, Казахстан,

E-mail: i_technology@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1440-8248>;

Ескибаева Чайзада Зулпухаровна — кандидат технических наук, доцент Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: centersapa@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-8440-1242>.

Аннотация. В статье рассматриваются современное состояние и перспективные направления В статье рассматриваются современное состояние и перспективные направления переработки и утилизации серпентинитовых отходов, образующихся при добыче и обогащении хризотил-асбестовых руд на месторождениях России и Казахстана. Отмечается, что неэффективное обращение с такими отходами приводит к негативному воздействию на окружающую среду и ухудшению экологической обстановки в районах размещения производств. Представлен критический обзор научных публикаций и разработок последних лет в области получения магниевых соединений из серпентинитов. Показано, что при правильном подборе технологии серпентинитовые отходы переработки хризотил-асбестового сырья могут стать источником дохода. Приведены примеры организации производств химических продуктов высокой степени чистоты, полученных из серпентинитовых отходов. Рассматриваются

аспекты ресурсной и экономической эффективности. Приведены результаты исследований, направленных на комплексную переработку серпентинитовых отходов Житикаринского месторождения, полученных в Южно-Казахстанском университете им. М. Ауэзова. Предложенная технология включает инновационный подход с использованием термически активированного серпентинита для очистки и нейтрализации растворов при извлечении магния. Это позволяет получать магниевые соединения высокой чистоты из низкосортного минерального сырья. Новизна заключается в сочетании кислотного выщелачивания с твердофазными реагентами, полученными из тех же отходов, что делает процесс более устойчивым и экономически выгодным. Разработанные технологии могут быть внедрены на предприятиях по добыче хризотил-асбеста для снижения экологической нагрузки и удовлетворения растущего спроса на магниевые соединения в промышленности Казахстана. Показано, что использование и утилизация серпентинитовых отходов позволит не только снизить экологическую нагрузку, но и обеспечить потребность различных отраслей промышленности Казахстана соединениями магния.

Ключевые слова: серпентинитовые отходы, Житикаринское месторождение, утилизация, соединения магния, ресурсосбережение

Introduction. Serpentine rocks constitute one of the major types of anthropogenic waste generated during the processing of ultrabasic ores. The accumulated volume of such waste amounts to hundreds of millions of tons, posing a significant environmental burden. According to the Ministry of Natural Resources and geological services, over 500 million tons of serpentine waste have been accumulated across the countries of the Commonwealth of Independent States (CIS), primarily Russia and Kazakhstan. At the same time, the rich chemical composition of serpentine—including magnesium, silicon, and iron—makes it a valuable secondary raw material. These wastes typically contain 25–43% MgO, 35–45% SiO₂, 7–8% FeO, along with trace amounts of Ni, Cr, and Al. Their proximity to mining and processing facilities provides logistical advantages for utilization. It is estimated that 2 to 3 million tons of serpentine waste could potentially be processed annually. However, at present, serpentine waste resulting from the beneficiation of ultrabasic rocks, such as chrysotile-asbestos ore, remains largely unutilized. In this context, the development of innovative technologies aimed at converting serpentine into value-added products has become a pressing and relevant objective.

Materials and methods. The research methodology included a comprehensive analysis and critical review of existing scientific literature, patents, and dissertations related to the processing and utilization of serpentine and associated industrial waste. The review focused on identifying key technological directions, typical solutions, and limitations of current approaches, incorporating both domestic and international experience. Particular attention was paid to the work of international research groups and Kazakhstani scientists involved in the development of strategies for serpentine valorization.

To evaluate the most promising processing pathways, benchmarking was applied

to compare existing technologies in terms of efficiency, scalability, and environmental indicators. Additionally, foresight analysis was conducted to assess the long-term prospects for serpentinite utilization, considering the properties of the raw material, potential end products, and relevant market demand. This integrated methodological framework enabled the identification of the most efficient solutions for the sustainable conversion of serpentinite waste into high-value magnesium compounds.

Results and discussion. *Current status of serpentinite waste utilization.* The utilization of serpentinite waste generated during the processing of chrysotile-asbestos ores remains insufficiently developed, despite its significant volume and environmental hazard. At present, one of the most widespread approaches is its use in road construction as a filler or reinforcing component in road base layers. This practice not only enhances the mechanical strength of the road foundation, but also helps reduce waste accumulation at industrial sites (Tarasov et al., 2021).

Magnesium-containing waste, including serpentinite, is also used in the production of construction materials. Crushed serpentinite improves the strength, water resistance, and sulfate resistance of cement and concrete composites. The use of such waste as an aggregate reduces production costs and represents an environmentally safe method of resource conservation (Khudyakova, 2018). However, many of the proposed serpentinite utilization options have not yet been implemented on an industrial scale.

An analysis of the current situation at chrysotile-asbestos mining enterprises in Kazakhstan and Russia highlights the need to introduce more effective and diversified utilization strategies. Improving competitiveness and tightening environmental requirements necessitate the development of practical and economically viable technologies for serpentinite waste processing. Researchers emphasize that the rational and integrated use of mineral resources is regarded as a strategic priority for the sustainable development of the chrysotile-asbestos industry (Punenkov & Kozlov, 2022).

In addition to traditional applications in construction and cement production, serpentinite waste is increasingly considered a multifunctional raw material for obtaining high-tech products. Studies have confirmed the suitability of industrial serpentinite for use in heterogeneous catalysis (Teixeira et al., 2012), in the sorption of heavy metals from wastewater (Huang et al., 2017), and as a component of electrodes in electrochemical processes (Randelović et al., 2017). Although these applications are still at the laboratory stage, they demonstrate the multifunctionality of serpentinite and its potential in advanced technologies.

Technological and kinetic aspects of acid leaching of magnesium from serpentinite. Serpentinite is a valuable secondary raw material due to its high magnesium content (25–43% MgO). As a result, intensive research is being conducted to develop technologies for producing magnesium salts and oxides. Since serpentinite exhibits low reactivity with alkalis, most studies focus on acid leaching using mineral acids such as sulfuric (H_2SO_4), hydrochloric (HCl), nitric (HNO_3), and phosphoric (H_3PO_4) acids.

One of the approaches for obtaining magnesium sulfate (MgSO_4) involves leaching thermally activated serpentinite with sulfuric acid at temperatures ranging from

500–600°C (Becciano et al., 2024). This method has demonstrated high efficiency in extracting magnesium for agricultural and industrial applications. A similar scheme was described in a patent (Grigorovich et al., 2006), where the main product is magnesium oxide. However, that method is characterized by high energy consumption and technological complexity. An optimized process includes pre-calcination of serpentinite at 680–750°C, followed by leaching with 4–8% hydrochloric acid at a solid-to-liquid ratio of 1:15–40 (Zulumyan et al., 2010). The resulting slurry is filtered, and cyclic processing is often applied in laboratory-scale studies. Despite improved performance, the need for high-temperature activation remains a key limitation of the technology.

Another approach involves the use of nitric acid: the non-magnetic fraction of serpentinite is leached with the formation of magnesium nitrate, which is then purified, evaporated, and subjected to thermohydrolysis to produce magnesium oxide and regenerate nitric acid (Kalichenko & Gabdullin, 2007). Despite its high efficiency, the method requires complex equipment and implementation.

Other acid leaching technologies using various acids have also been proposed (Aueshov et al., 2017); however, they are limited by long process durations, high reagent and energy consumption, and the formation of a gelatinous silica dioxide precipitate. These limitations hinder widespread implementation of the technologies and emphasize the need for further optimization.

The kinetics of serpentinite dissolution in various acids plays a critical role in the efficiency of magnesium extraction and has been the subject of numerous studies. When treated with sulfuric acid, both magnesium sulfate and silica gel are formed. The leaching rate depends on the acid concentration, temperature, and reaction time. However, the formation of a passivating gel of silicic acid hinders further dissolution and phase separation (Yeskibayeva et al., 2024).

When hydrochloric acid is used, magnesium chloride and silica gel are formed, with the reaction kinetics also influenced by acid concentration and temperature (Khartukova, 2005). In the case of nitric acid, magnesium nitrate and a SiO_2 precipitate are formed. Interaction with phosphoric acid may result in the formation of various magnesium phosphates, such as $\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2$, MgH_2PO_4 , and $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, depending on the pH and reaction conditions (Arynov et al., 2017).

Comparative studies show that the type of acid and process parameters significantly affect both the leaching kinetics and the degree of silica gel precipitation (Teir et al., 2007; Yoo et al., 2009). Silica gels still represent a major technological challenge, as they clog filters and reduce the efficiency of phase separation.

Recent studies have explored the use of organic acids, such as citric acid, as milder and more effective solvents. According to data from the Russian Science Foundation (grant No. 22-27-00035, 2022–2024), citric acid significantly accelerates serpentinite dissolution under flow conditions and reduces the formation of silica gels.

At the 2024 scientific and practical conference in Yekaterinburg, it was emphasized that acid concentration, particle size, temperature, and thermal activation are key factors influencing the leaching kinetics (Aueshov et al., 2024c).

The general mechanism of acid leaching involves the protonation of hydroxyl groups

in the serpentinite structure $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, leading to the release of Mg^{2+} ions and the formation of colloidal silica. To intensify the process, methods such as increasing acid concentration, reducing particle size, raising the temperature, and pre-calcination are employed. Nevertheless, the development of scalable and economically viable acid leaching technologies remains an urgent task.

Economic efficiency and industrial potential. One of the most important tasks in serpentinite waste utilization is achieving not only environmental, but also economic benefits. The results of systematic studies (Aueshov et al., 2024a; Yeskibayeva et al., 2024) aimed at developing efficient processing routes for serpentinite waste from the Zhitikara deposit, conducted at South Kazakhstan University named after M. Auezov, confirm the practical relevance and industrial potential of further research in this area. Figure 1 presents a generalized process flow diagram for the stepwise production of magnesium compounds from serpentinite waste. It outlines the main stages of magnesium sulfate, magnesium hydroxide, and magnesium oxide production, including acid leaching, purification, precipitation, and final calcination to obtain high-purity magnesium oxide.

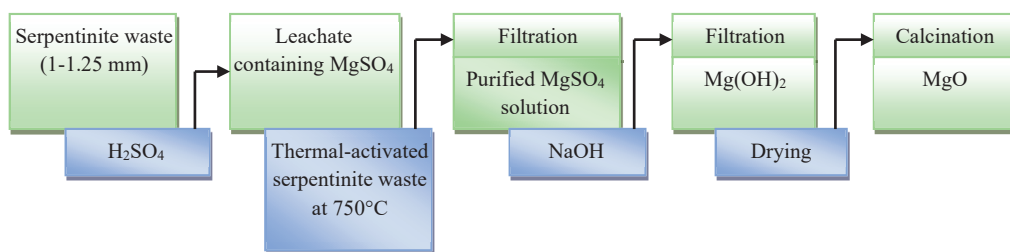


Figure 1 - Process flow diagram for the production of high-purity magnesium oxide (MgO) from serpentinite waste

Table 1 presents the key technical and economic indicators for producing magnesium sulfate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), and magnesium oxide (MgO) from serpentinite waste of the Zhitikara deposit, based on systematic experimental studies (Auyeshov et al., 2024b; Yeskibayeva et al., 2024).

Table 1 - Resource and energy efficiency of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and MgO production from serpentinite waste of the Zhitikara deposit

Item	Unit of Measure	Quantity	Unit Cost (USD)	Total Cost (USD)
<i>a) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$</i>				
Revenue				\$175.00
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	tons	1.00	\$175.00	\$175.00
Costs				\$60.00
Industrial waste (ITW)	tons	0.46	\$3.00	\$1.40
Thermally activated ITW	tons	0.40	\$3.00	\$1.20

Sulfuric acid (H ₂ SO ₄ , density=1.824 g/cm ³)	tons	0.44	\$100.00	\$44.40
Water (technical)	tons	2.80	\$1.00	\$2.80
Electricity (drying or calcination)	kWh	92.40	\$0.07	\$6.00
Miscellaneous costs				\$4.20
Profit				\$115.00

b) Mg(OH)₂

Item	Unit of Measure	Quantity	Unit Cost (USD)	Total Cost (USD)
Revenue				\$1445.00
Mg(OH) ₂	tons	1.00	\$1200.00	\$1200.00
Na ₂ SO ₄	tons	2.45	\$100.00	\$245.00
Costs				\$950.00
MgSO ₄ ·7H ₂ O	tons	4.25	\$60.00	\$255.80
NaOH	tons	1.38	\$500.00	\$690.00
Water (technical)	tons	4.20	\$1.00	\$4.20
Profit				+\$495.00

c) MgO

Item	Unit of Measure	Quantity	Unit Cost (USD)	Total Cost (USD)
Revenue				\$5000.00
MgO	tons	1.00	\$5000.00	\$5000.00
Costs				1444.30
Mg(OH) ₂	tons	1.47	\$950.00	1397.00
Electricity	kWh	731.30	\$32.64	47.80
Profit				+\$3555.70

Note: Calculations are based on the production of 1 metric ton of product using serpentinite waste from the Zhitikara deposit. Cost estimates include raw materials, reagents, electricity, water, and miscellaneous operational expenses. Source: experimental data obtained by the authors (Ch.Z. Yeskibayeva et al.)

As shown in Table 1, the stepwise conversion of serpentinite waste into magnesium compounds demonstrates consistent improvement in economic attractiveness. The production of magnesium sulfate heptahydrate (MgSO₄·7H₂O) yields a moderate profit of \$115 per ton, primarily due to the high cost of reagents. In contrast, the subsequent conversion to magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) significantly increases profitability to \$495 per ton due to the market value of sodium sulfate as a by-product. The final stage — calcination to obtain high-purity MgO — provides the highest economic return, with a net profit of \$3555.70 per ton.

These economic indicators are further illustrated in Figure 2, which shows the gross profit for the three target magnesium compounds — sulfate, hydroxide, and oxide.

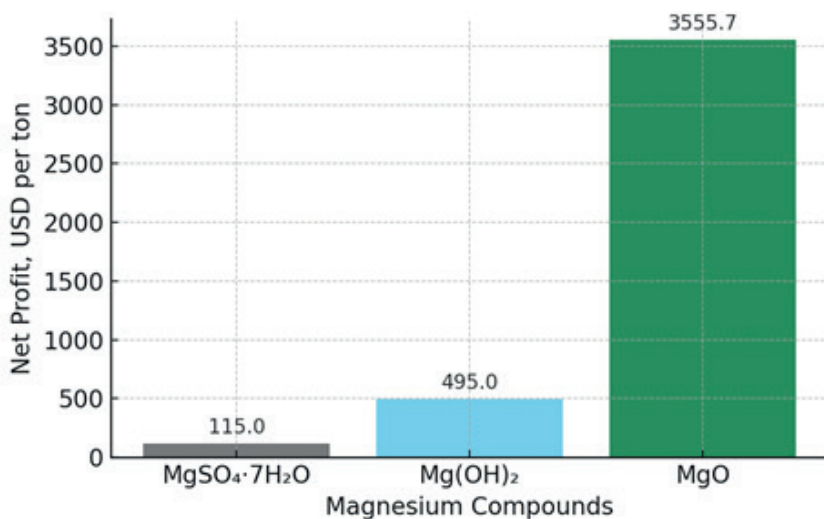


Figure 2 - Gross profit (per ton) of magnesium compounds obtained from serpentinite waste

As seen in Figure 2, the transition from magnesium sulfate to magnesium hydroxide and subsequently to magnesium oxide is accompanied by a significant increase in gross profit. While the production of MgSO₄·7H₂O ensures only a modest profit due to high reagent costs, Mg(OH)₂ provides a higher economic return, largely owing to the by-product formation of sodium sulfate. The final stage—MgO production—offers the highest profit, approximately \$3555.7 per ton. This confirms the high commercial significance of the proposed stepwise processing scheme and its potential for industrial implementation. The results confirm that the proposed technological scheme is not only resource-efficient but also economically viable at every stage of the production cycle.

The first practical steps in implementing such a technological scheme (Figure 1) are already underway in Russia. For example, the Russian company Ultra S has launched a modular pilot plant for the production of high-purity magnesium oxide, amorphous silica, and magnesium sulfate. The flexibility of the process allows for adaptation to market demands (Ultra “S” Ltd., 2024). Currently, production capacities enable pilot-scale output of up to 200 tons/year of high-purity magnesium oxide (purity above 99.0%), 400 tons/year of amorphous silica (as an analog of synthetic silicates), and 600 tons/year of magnesium sulfate. The modular organization of Ultra S technology allows adjustment of the product balance depending on market conditions.

The Zhitikara deposit, which has been operating since the mid-20th century, contains millions of tons of serpentinite tailings. According to geological characteristics, it is similar to the Russian Kiyembay and Bazhenov deposits (Punenkov & Kozlov, 2022), which makes the application of similar technologies in Kazakhstan feasible.

The obtained results may serve as a reliable scientific and technical basis for scalable and sustainable industrial solutions.

Conclusion. The Zhitikara chrysotile-asbestos deposit in the Kostanay region of Kazakhstan has been in operation since the mid of the last century and is considered

one of the largest in the world. However, along with valuable fiber, its extraction has resulted in the accumulation of millions of tons of serpentinite tailings. Today, these wastes are being considered as a strategic source of magnesium—an element essential for dozens of industrial sectors.

The use of serpentinite waste from chrysotile-asbestos ore of the Zhitikara deposit as a source of magnesium for the production of industrially significant inorganic magnesium compounds is a promising direction that combines economic benefits with environmental sustainability. The presented data and rationale confirm the feasibility of continuing research in this area to develop effective approaches for utilizing serpentinite waste to obtain magnesium and other valuable products.

Литература

Ауешов А.П., Арынов К.Т., Ескибаева Ч.З. Реагентные технологии переработки отходов производства асбеста. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. — 113 с.

Бекчанов Б.Б., Джандулаева М.С., Эркаев А.У., Кошанова Б.Т. Разработка технологии получения солей магния расщеплением серпентинита серной кислотой. *Universum: технич. науки: электрон. научный журнал* – 2024, 10-5(127). — С. 58-61. DOI: 10.32743/UniTech.2024.127.10.18416

Патент 2285666 Российская Федерация, МПК С 01 F 5/06, С 01 В 33/142. Способ комплексной переработки магний-силикатосодержащего сырья. М.М. Григорович, Л.И. Мельник, Р.М. Кузьмина; заявл. 20.07.2005; опубл. 20.10.2006.

Патент 2407704 РФ, МПК С 01 В33/12. Способ комплексной обработки серпентинита. Н.О. Зулумян, А.Р. Исаакян, Т.А. Овсепян. – № 2008113333/05; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.12.2010. — 6 с.

Патент 2292300 РФ, МПК С01F5/02. Способ переработки серпентинита. Каличенко И.И., Габдуллин А.Н.; заявл. 13.07.2005; опубл. 27.01.2007.

Патент на изобретение РК №32561. Способ получения комплексного магний-фосфатного удобрения. Арынов К.Т., Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З., Алжанов К.Б., Ибраева А.М. и др. – заявл. 20.06.2016; опубл. 27.11.2017.

Пуненков С.Е., Козлов Ю.С. Хризотил-асбест и ресурсосбережение в хризотил-асбестовой отрасли. *Горный журнал Казахстана*, 2022. — № 1. — С. 5-10. <https://10.0.189.114/minmag.2022.204.4.001>

Тарасов П.И., Хазин М.Л., Апакашев Р.А. Использование отходов горнодобывающей промышленности Урала. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, 2021. — №1. — С. 21-31. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2021-1-0-21-31>

Хартукова А.А. Химико-технологические основы утилизации магнийсиликатных отходов, образующихся при добыче минерального сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук, 2005.

Худякова Л.И. Научные и практические основы утилизации магнийсиликатных отходов горнодобывающей промышленности: автореф. дис. ... докт. наук, 2018.

Auyeshov A., Arynov K., Yeskibayeva Ch., Alzhanov K., Raiymbekov Y. (2024a) Thermoacid behavior of serpentinite of the Zhitikarinsky deposit (Kazakhstan). *Molecules*, 29(16), 3965. <https://doi.org/10.3390/molecules29163965>

Auyeshov A., Arynov K., Yeskibayeva Ch., Satimbekova A., Alzhanov K. (2024b) Thermal activation of serpentinite from the Zhitikarinsky deposit (Kazakhstan). *Molecules*, 29(18), 4455. <https://doi.org/10.3390/molecules29184455>

Auyeshov A., Yeskibayeva Ch., Arynov K., Kolesnikov A. (2024c) Aspects of waste recycling problems in chrysotile asbestos industry. *Mining Informational and Analytical Bulletin*, 9, 88–98. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2024_9_0_88

Huang P., Li Z., Chen M., Hu H., Lei Z., Zhang Q., Yuan W. (2017) Mechanochemical activation of serpentine for recovering Cu(II) from wastewater. *Applied Clay Science*, 149, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.030>

Randelovic M.S., Momcilovic M.Z., Nikolic G., Dordevic J.S. (2017). Electrocatalytic behaviour of serpentine modified carbon paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.011>

Teir S., Revitzer H., Eloneva S., Fogelholm C.J., Zevenhoven R. (2007). Dissolution of natural serpentine in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing*, 83, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.04.001>

Teixeira A.P.C., Purceno A.D., Barros A.S. et al. (2012) Amphiphilic magnetic composites based on layered vermiculite and fibrous chrysotile with carbon nanostructures: Application in catalysis. *Catalysis Today*, 190. — P. 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.011>

Yeskibayeva Ch., Auyeshov A., Arynov K., Dikanbayeva A., Satimbekova A. (2024) Nature of serpentine interactions with low-concentration sulfuric acid solutions. *Green Processing and Synthesis*, 13, Article ID 20240034. <https://doi.org/10.1515/gps-2024-0034>

Yoo K., Kim B.-S., Kim M.-S., Lee J., Jeong J. (2009). Dissolution of magnesium from serpentine mineral in sulfuric acid solution. *Materials Transactions*, 50. — P. 1225–1230. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009019>

Arynov K.T., Auyeshov A.P., Eskibaeva Ch.Z., Alzhanov K.B., Ibraeva A.M. et al. (2017) Patent RK No. 32561. Sposob polucheniya kompleksnogo magniy-fosfatnogo udobreniya [Method for producing complex magnesium-phosphate fertilizer]. Filed. 20.06.2016; published. 27.11.2017.

References

Aueshov A.P., Arynov K.T., Eskibaeva Ch.Z. (2017) Reagentnye tekhnologii pererabotki otkhodov proizvodstva asbesta [Reagent technologies for processing asbestos production waste]. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing. — P. 113 (in Russian)

Auyeshov A., Arynov K., Yeskibayeva Ch., Alzhanov K., Raiymbekov Y. (2024a) Thermoacid behavior of serpentine of the Zhitikarinsky deposit (Kazakhstan). *Molecules*, 29(16). — P. 3965. <https://doi.org/10.3390/molecules29163965>. (in English)

Auyeshov A., Arynov K., Yeskibayeva Ch., Satimbekova A., Alzhanov K. (2024b) Thermal activation of serpentine from the Zhitikarinsky deposit (Kazakhstan). *Molecules*, 29(18), 4455. <https://doi.org/10.3390/molecules29184455> (in English)

Auyeshov A., Yeskibayeva Ch., Arynov K., Kolesnikov A. (2024c) Aspects of waste recycling problems in chrysotile asbestos industry. *Mining Informational and Analytical Bulletin*, 9. — P. 88–98. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2024_9_0_88. (in English)

Bekchanov B.B., Dzhandullaeva M.S., Erkaev A.U., Koshanova B.T. (2024) Razrabotka tekhnologii polucheniya soley magniya rasshchepleniem serpentinita sernoy kislotoi [Development of magnesium salts production technology by serpentine decomposition with sulfuric acid]. *Universum: Technical Sciences*, 10(127). — P. 58–61. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2024.127.10.18416>. (in Russian)

Grigorovich M.M., Mel'nik L.I., Kuz'mina R.M. (2006) Patent RU No. 2285666. Sposob kompleksnoy pererabotki magnisilikatsoderzhashchego syr'ya [Method for complex processing of magnesium silicate-containing raw materials]. Filed 20.07.2005; published 20.10.2006. (in Russian)

Huang P., Li Z., Chen M., Hu H., Lei Z., Zhang Q., Yuan W. (2017) Mechanochemical activation of serpentine for recovering Cu(II) from wastewater. *Applied Clay Science*, 149, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.030>. (in English)

Kalichenko I.I., Gabdullin A.N. (2007). Patent RU No. 2292300. Sposob pererabotki serpentinita [Method for processing of serpentine]. Filed 13.07.2005; published 27.01.2007. (in Russian)

Khartukova A.A. (2005) Khimiko-tekhnologicheskie osnovy utilizatsii magnisilikatnykh otkhodov, obrazuyushchikhsya pri dobyche mineral'nogo syr'ya [Chemical-technological foundations of utilization of magnesian silicate waste generated during mineral extraction]: Abstract of Cand. Tech. Sci. Dissertation. (in Russian)

Khudyakova L.I. (2018) Nauchno-prakticheskie osnovy utilizatsii magnisilikatnykh otkhodov gornodobyvayushchey promyshlennosti [Scientific and practical foundations for the utilization of magnesian silicate waste from the mining industry]: Abstract of Doctoral Dissertation (Tech. Sci.). (in Russian)

Punenkov S.E., Kozlov Yu.S. (2022) Khризотил-асбест i resursosberezhenie v khризотил-асбестовой otrasli [Chrysotile asbestos and resource conservation in the chrysotile asbestos industry]. Mining Journal of Kazakhstan, 1. — P. 5–10. (in Russian)

Randelovic M.S., Momcilovic M.Z., Nikolic G., Dordevic J.S. (2017) Electrocatalytic behaviour of serpentinite modified carbon paste electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry, 801. — P. 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.011>. (in English)

Tarasov P.I., Khazin M.L., Apakashev R.A. (2021). Ispol'zovanie otkhodov gornodobyvayushchey promyshlennosti Urala [Utilization of mining industry waste in the Urals]. Mining Journal of Kazakhstan, 1. — P. 21–31. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2021-1-0-21-31>. (in Russian)

Teir S., Revitzer H., Eloneva S., Fogelholm C.J., Zevenhoven R. (2007). Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. International Journal of Mineral Processing, 83, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.04.001> (in English)

Teixeira A.P.C., Purceno A.D., Barros A.S. et al. (2012). Amphiphilic magnetic composites based on layered vermiculite and fibrous chrysotile with carbon nanostructures: Application in catalysis. Catalysis Today, 190. — P. 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.chemSphere.2016.06.022>. (in English)

Yeskibayeva Ch., Auyeshov A., Arynov K., Dikanbayeva A., Satimbekova A. (2024). Nature of serpentinite interactions with low-concentration sulfuric acid solutions. Green Processing and Synthesis, 13, Article ID 20240034. <https://doi.org/10.1515/gps-2024-0034>. (in English)

Yoo K., Kim B.-S., Kim M.-S., Lee J., Jeong J. (2009). Dissolution of magnesium from serpentine mineral in sulfuric acid solution. Materials Transactions, 50. — P. 1225–1230. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009019>. (in English)

Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Ovsepyan T.A. (2010). Patent RU No. 2407704. Sposob kompleksnoy obrabotki serpentinita [Method for complex processing of serpentinite]. Filed 09.04.2008; published 27.12.2010. (in Russian)

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.299>

FTAMP 31.27.15

ӨОЖ 577.1

© **S. Duzelbayeva, B. Imangaliyeva*, A. Aldiyarova, N. Sovet,
B. Baktiyarov, 2025.**

Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan.

E-mail: nur_b_70@mail.ru

PRODUCTION OF BIOPOLYMER FROM STARCH AS AN ALTERNATIVE TO ARTIFICIAL POLYMER AND STUDY OF ITS BIODEGRADABLE PROPERTIES

Samal Duzelbayeva — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, master of petrochemistry, Aktobe, Kazakhstan,

E-mail: samal_25_78@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3752-8119>;

Bazarkhan Imangaliyeva — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Candidate of Pedagogical Sciences, Professor, Aktobe, Kazakhstan,

E-mail: nur_70_@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>;

Amina.Aldiyarova — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Master of Educational Sciences Aktobe, Kazakhstan,

E-mail: amina.aldiyarova.02@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1663-6302>;

Nuray Sovet — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, student, Aktobe, Kazakhstan,

E-mail: sovetnurai2006@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-7763-6559>;

Baktiyarov Beket — K. Zhubanov Aktobe Regional State University, student, Aktobe, Kazakhstan,

E-mail: sduzelbayeva@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9360-818X>.

Abstract. Artificial polymers are widely used, but their slow decomposition causes environmental pollution and health risks. This increases the demand for eco-friendly alternatives. Starch-based biopolymers, derived from renewable raw materials, are biodegradable, cheaper, and environmentally safe. Studying their structure, properties, strength, and degradation rate helps improve quality and expand applications. Their production supports environmental protection, domestic industry, reduced imports, and public health. Thus, starch-based biopolymers are a highly relevant field aligned with sustainable development and the green economy. This scientific study is aimed at a comprehensive investigation of the production and physicochemical properties of starch-based bioplastics. The work examines the main types of bioplastics, their production technologies, as well as their impact on the environment. In addition, the advantages and limitations of starch-derived polymeric materials are analyzed, along with the specific features of using potato starch in the production of biopolymers. The second part of the research addresses key factors influencing the synthesis of bioplastic, including the molecular structure of starch, the effect of plasticizers on physical properties, and methods for enhancing the mechanical strength of the material. The experimental section presents a methodology for obtaining bioplastic from potato

starch and investigates parameters such as moisture absorption and water resistance of the resulting samples. The results confirm the environmental safety of starch-based biopolymers and their potential for biodegradation in natural conditions.

Keywords: starch, biopolymer production, plasticiser, glycerol, study of biodegradation properties

© С. Дузелбаева, Б. Имангалиева*, А. Алдиярова, Н. Совет,
Б. Бақтияров, 2025.

Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан.

E-mail: nur_b_70@mail.ru

ЖАСАНДЫ ПОЛИМЕРГЕ БАЛАМА РЕТІНДЕ КРАХМАЛДАН БИОПОЛИМЕР АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ БИОЫДЫРАУ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Самал Дузелбаева — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, мұнайхимия магистрі, аға оқытушы, Ақтөбе, Қазақстан,

E-mail: samal_25_78@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3752-8119>;

Базархан Имангалиева — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, педагогика ғылымдарының кандидаты, профессор, Ақтөбе, Қазақстан,

E-mail: nur_b_70@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>;

Амина Алдиярова — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, педагогика ғылымдарының магистрі, Ақтөбе, Қазақстан,

E-mail: amina.aldiyarova.02@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1663-6302>;

Совет Нұрай — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің студенті, Ақтөбе, Қазақстан,

E-mail: sovetnurai2006@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-7763-6559>;

Бақтияров Бекет — Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, студент, Ақтөбе, Қазақстан,
E-mail: sduzelbayeva@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9360-818X>.

Аннотация. Қазіргі уақытта жасанды полимерлер күнделікті тұрмыста, өндірісте кең қолданылады. Алайда олардың табиғи ортада өте баяу ыдырауы ғаламдық экологиялық дағдарыстарға, топырақтың, судың, ауаның ластануына және тірі ағзалардың денсаулығына қауіп төндіреді. Сондықтан балама экологиялық таза материалдарға деген сұраныс артуда. Крахмал негізіндегі биополимерлер табиғи, жаңартылатын шикізаттан алынатындықтан, экологиялық тұрғыдан қауіпсіз, арзанырақ және биологиялық ыдырауға қабілетті. Крахмалдан алынған биополимерлердің құрылымдық және физика-химиялық қасиеттерін, олардың беріктігі мен ыдырау жылдамдығын зерттеу жаңа биоматериалдардың сапасын арттыруға және қолдану аясын кеңейтуге мүмкіндік береді. Экологиялық қауіпсіз биополимерлерді өндіру қоршаған ортаны қорғауға ғана емес, сонымен қатар Отандық өндірісті дамытуға, импортты азайтуға және халықтың денсаулығын қорғауға ықпал етеді. Жасанды полимерлердің орнына крахмал негізінде алынған биополимерлерді зерттеу - экологияны қорғау, тұрақты даму және жасыл экономика талаптарына сәйкес келетін, қазіргі замандағы ең өзекті ғылыми-тәжірибелік бағыттардың бірі. Ғылыми зерттеу крахмал негізіндегі биопластиктердің өндірісі мен физикалық-химиялық қасиеттерін кешенді түрде зерделеуге бағытталған.

Жұмыста биопластиктердің негізгі түрлері, оларды өндіру технологиялары және қоршаған ортаға тигізетін әсері сипатталады. Сонымен қатар, крахмалдан алынған полимерлік материалдардың артықшылықтары мен шектеулері, сондай-ақ картоп крахмалының биополимер өндірісіндегі қолдану ерекшеліктері талданады. Зерттеу құрылымының екінші бөлімінде биопластик синтезіне әсер ететін негізгі факторлар, атап айтқанда, крахмалдың молекулалық құрылымы, пластификаторлардың физикалық қасиеттерге ықпалы және материалдың механикалық беріктігін арттыру тәсілдері қарастырылады. Тәжірибелік бөлімде картоп крахмалынан биопластик алу әдістемесі ұсынылып, алынған үлгілердің ылғал сіңіргіштік, суға төзімділік сияқты сипаттамалары зерттеледі. Алынған нәтижелер крахмал негізіндегі биополимерлердің экологиялық қауіпсіздігі мен табиғи жағдайда ыдырауға бейімділігін дәлелдейді.

Түйін сөздер: крахмал, биополимер алу, пластификатор, глицерин, биоыдырау қасиеттерін зерттеу

© С. Дузелбаева, Б. Имангалиева*, И. Нурлыбаев, Н. Совет,
Б. Бактияров, 2025.

Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова,

Актобе, Казахстан.

E-mail: nur_b_70@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ БИОПОЛИМЕРА ИЗ КРАХМАЛА В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ ИСКУССТВЕННОМУ ПОЛИМЕРУ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО БИОРАЗЛАГАЮЩИХ СВОЙСТВ

Самал Дузелбаева — Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, магистр нефтехимии, старший преподаватель, Актобе, Казахстан,

E-mail: samal_25_78@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3752-8119>;

Базархан Имангалиева — Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, кандидат педагогических наук, профессор, Актобе, Казахстан,

E-mail: nur_70_@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3121-3135>;

Амина Алдиярова — Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, магистр педагогических наук, Актобе, Казахстан,

E-mail: amina.aldiyarova.02@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0003-1663-6302>;

Совет Нурай — Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, студент, Актобе, Казахстан,

E-mail: sovethnurai2006@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-7763-6559>;

Бактияров Бекет — Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, студент, Актобе, Казахстан,

E-mail: sduzelbayeva@bk.ru, <https://orcid.org/0009-0006-9360-818X>

Аннотация. В настоящее время искусственные полимеры широко используются в быту, в производстве. Однако их очень медленное разложение в естественной среде угрожает глобальным экологическим кризисам, загрязнению почвы, воды, воздуха и здоровью живых организмов. Поэтому растет спрос на альтернативные экологически чистые материалы. Биополимеры на основе крахмала получают из натурального возобновляемого сырья, они экологически

безопасны, дешевле и способны к биологическому разложению. Изучение структурных и физико-химических свойств биополимеров, полученных из крахмала, их прочности и скорости разложения позволяет повысить качество и расширить сферу применения новых биоматериалов. Производство экологически безопасных биополимеров способствует не только охране окружающей среды, развитию отечественного производства, сокращению импорта и охране здоровья населения. Изучение биополимеров, полученных на основе крахмала вместо искусственных полимеров - одно из наиболее актуальных научно-практических направлений современности, отвечающее требованиям защиты экологии, устойчивого развития и зеленой экономики. Научное исследование направлено на всестороннее изучение производства и физико-химических свойств биопластиков на основе крахмала. В работе рассматриваются основные типы биопластиков, технологии их получения, а также влияние на окружающую среду. Анализируются преимущества и ограничения полимерных материалов, полученных из крахмала, а также особенности использования картофельного крахмала в производстве биополимеров. Во второй части исследования рассматриваются ключевые факторы, влияющие на синтез биопластика, в том числе молекулярная структура крахмала, влияние пластификаторов на физические свойства и методы повышения механической прочности материала. В экспериментальном разделе представлена методика получения биопластика из картофельного крахмала, а также исследуются такие параметры, как влагоемкость и водостойкость полученных образцов. Полученные результаты подтверждают экологическую безопасность биополимеров на основе крахмала и их способность к биоразложению в природной среде.

Ключевые слова: крахмал, получение биополимера, пластификатор, глицерин, исследование биоразлагающих свойств

Кіріспе. Қазіргі таңда пластик қалдықтарының қоршаған ортаға тигізетін зияны күннен-күнге артып келеді. Мұнай негізіндегі пластиктер табиғи ортада ұзақ уақыт ыдырамайды, бұл экологиялық проблемалардың, соның ішінде топырақ пен су көздерінің ластануының, жануарлардың өлімі мен климат өзгерісінің негізгі себептерінің бірі болып табылады. Осыған байланысты, экологиялық таза және ыдырайтын балама материалдарды әзірлеу маңызды мәселеге айналып отыр. Биопластиктер – жаңартылатын биологиялық ресурстардан алынатын және табиғи ортада ыдырай алатын экологиялық таза материалдар. Олардың ішінде крахмал негізіндегі биопластиктер ерекше орын алады. Крахмал – өсімдіктерден алынатын табиғи полисахарид, ол биобыдырайтын қасиетке ие және экологиялық таза шикізат көзі болып табылады. Оны қолдану қоршаған ортаға зиян келтірмейді және ол қайта өңдеуге жарамды. Жасанды пластиктердің көпшілігі табиғатта мыңдаған жылдар бойы ыдырамайды, бұл экологиялық дағдарысты ушықтырады. Әсіресе, бір реттік пайдаланылатын пластик өнімдері қоршаған ортаға үлкен қауіп төндіреді. Пластмассалар табиғатқа түскенде тек топырақ пен су ресурстарына ғана зиян келтіріп қоймай, олар тіршілік иелерінің денсаулығына да теріс әсер етеді. Бұл мәселені шешу үшін экологиялық таза, биологиялық

тұрғыдан ыдырайтын материалдарға деген қажеттілік артуда. Крахмалды негізінде жасалатын биопластиктер осы мәселеге тиімді балама болып табылады.

Крахмалды негізіндегі биопластиктердің ерекшелігі – олардың биологиялық ыдырау қабілеті. Крахмал әлемде кеңінен таралған полисахарид болып табылады және оның қасиеттері пластик материалдарының өндірілуіне қолайлы. Қазіргі кезде крахмалды негізіндегі пластиктердің синтезі мен олардың қолданылу аясы жөнінде көптеген ғылыми зерттеулер жүргізілуде. Зерттеу жұмыстардың аясында крахмалды негізіндегі пластиктерді қолданудың экологиялық тиімділігі мен олардың физикалық, химиялық қасиеттері жан-жақты зерттеліп келеді. Крахмалды негізіндегі биопластиктерге деген қызығушылықтың артуы экологиялық мәселелерді шешуге бағытталған жаһандық шаралармен тығыз байланысты. Биопластиктер, оның ішінде крахмалды негізіндегі пластиктер, осы мәселелерді шешуге маңызды қадам болып табылады (Иванов, 2019).

Соңғы жылдары крахмалды негізіндегі биопластиктердің өндірісі мен қолданылуы жөнінде көптеген ғылыми зерттеулер мен тәжірибелер жүргізілді. Әсіресе, бұл материалдардың механикалық қасиеттері мен тұрақтылығын жақсарту бағытында түрлі технологиялар мен әдістер ұсынылды. Крахмалды негізіндегі биопластиктерді қолданудың тағы бір маңызды аспектісі – олардың азық-түлік қаптамасы, ауыл шаруашылығы, медицина және басқа да салаларда қолданылуы болып табылады.

Зерттеу жұмысының мақсаты – крахмал негізіндегі биопластиктердің синтезделу әдістерін зерттеу, олардың құрылымдық ерекшеліктерін және физика-химиялық қасиеттерін талдау. Зерттеу жұмысынан алынған биопластиктердің беріктігі, серпімділігі және ыдырау жылдамдығы секілді маңызды сипаттамаларын анықтау жоспарланған. Бұл зерттеу жұмысы биопластиктердің мүмкіндіктерін жан-жақты зерттеуге және оларды өндірісте кеңінен қолдану үшін практикалық негіз ұсынуға бағытталған.

Зерттеу нәтижесінде крахмал негізіндегі биопластиктің артықшылықтары мен кемшіліктері анықталып, оны тиімді пайдалану жолдары ұсынылады. Жоба экологиялық таза технологияларды дамытуға және пластик қалдықтарының азаюына үлес қосуды мақсат етеді.

Материалдар мен әдістер

Биопластик – табиғи шикізаттан алынатын және қоршаған ортада микроорганизмдердің әсерінен ыдырай алатын полимер материал. Оның негізгі шикізаттары – өсімдік крахмалы, целлюлоза, полилактид (PLA), полигидроксиалканоаттар (PHA) және басқа да биологиялық негіздегі полимерлер. Биопластик дәстүрлі мұнай негізіндегі пластмассаларға экологиялық балама ретінде қарастырылады, себебі оның өндірісі мен ыдырауы қоршаған ортаға аз зиян келтіреді. Биопластиктің басты артықшылығы – жаңартылатын ресурстардан алынатыны және табиғи жағдайда, арнайы жағдайсыз да, уақыт өте келе толық ыдырай алатын қасиеті.

Биопластик түрлері

Шығу тегі мен ыдырау қабілетіне байланысты биопластиктер келесі санаттарға бөлінеді:

1. Толықтай биологиялық ыдырайтын пластиктер – табиғи ортада толық ыдырайтын материалдар. Оларға крахмал негізіндегі пластиктер, PLA және PHA жатады.

2. Жаңартылатын шикізаттан жасалған, бірақ толық ыдырамайтын пластиктер – өсімдік шикізатынан алынғанымен, ыдырау процесі ұзақ уақыт алады. Бұған биополиэтилен (Bio-PE) және биополиэтилентерефталат (Bio-PET) жатады (Кузнецова, 2017).

Бүгінгі таңда биопластикке деген сұраныс әлем бойынша артып келеді. Бұл материалдың экологиялық артықшылықтары мен жаңартылатын ресурстардан алынуы оның болашақта кең көлемде қолданылуына жол ашады. Сонымен қатар, биопластиктердің құрамын жақсарту, механикалық қасиеттерін күшейту және өндіріс шығындарын азайту бағытында зерттеулер белсенді жүргізілуде.

Крахмал негізіндегі биопластик – экологиялық таза, жаңартылатын шикізаттан алынатын және биологиялық ыдырауға қабілетті полимер материалы. Бұл материал дәстүрлі мұнай-химия пластиктеріне балама ретінде қарастырылады және қоршаған ортаға тигізетін кері әсерді азайту мақсатында кеңінен зерттелуде. Алайда оның қолданылуын шектейтін белгілі бір кемшіліктері де бар (Мазитова, 2021).

Крахмал негізіндегі биопластиктің артықшылықтары

1. Экологиялық таза және биологиялық ыдырау қабілеті:

Крахмал – табиғи полисахарид болғандықтан, одан жасалған биопластик қоршаған ортада микроорганизмдердің әсерінен көмірқышқыл газы, су және биомассаға дейін толық ыдырай алады. Бұл дәстүрлі пластмассалардың қоршаған ортада жиналып, ұзақ уақыт сақталу мәселесін шешуге көмектеседі.

2. Жаңартылатын және қолжетімді шикізат көзі:

Крахмал жүгері, картоп, бидай, күріш сияқты ауыл шаруашылығы дақылдарынан алынады. Бұл оның өндірісін тұрақты және жаңартылатын ресурстарға негіздеуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, ауыл шаруашылығында кеңінен таралғандықтан, крахмал биопластик өндірісінде қолжетімді әрі экономикалық тиімді шикізат болып саналады.

3. Қауіпсіздік және биологиялық үйлесімділік:

Крахмал негізіндегі биопластик адам денсаулығы үшін қауіпсіз, улы заттар бөлмейді және тағаммен жанасуға жарамды. Сондықтан ол тағам қаптамаларында, фармацевтикада және медицинада кеңінен қолданылады.

4. Өңдеу және өндіріс үдерісінің қарапайымдылығы:

Крахмал термопластикалық қасиеттерге ие болғандықтан, оны жоғары температура мен қысым арқылы өңдеуге болады. Оған пластификаторлар (мысалы, глицерин, сорбитол) қосу арқылы механикалық және физикалық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік бар. Бұл оны қалыптау және экструзия әдістерімен өңдеуге мүмкіндік береді.

5. Қайта өңдеу және компостталу мүмкіндігі:

Крахмалдан жасалған биопластик табиғи ортада толық ыдырап, топырақтың құрамын байытатын пайдалы органикалық заттарға айналады. Бұл оның қалдықтарын басқару тұрғысынан тиімділігін арттырады.

Крахмал негізіндегі биопластиктің кемшіліктері

1. Суға төзімділігінің төмендігі. Крахмал гидрофильді (су сіңіргіш) полимер болғандықтан, ылғалдың әсерінен ісініп, механикалық беріктігін жоғалтуы мүмкін. Бұл қасиет оны ұзақ мерзімді қолдану үшін тиімсіз етеді және сумен жанасатын өнімдерге жарамсыз қылады. Бұл мәселені шешу үшін крахмалды химиялық модификациялау немесе оны гидрофобты полимерлермен біріктіру қажет.

2. Механикалық беріктігінің төмендігі. Крахмал негізіндегі биопластик дәстүрлі пластмассалармен салыстырғанда әлсіздеу және сынғыш келеді. Ұзақ мерзімді механикалық жүктемеге төзімділігі төмен болғандықтан, оны белгілі бір мақсаттарда қолдану шектеулі. Бұл мәселені шешу үшін оған пластификаторлар немесе басқа биополимерлер қосылады.

3. Жоғары температураға тұрақсыздығы. Крахмал негізіндегі биопластик 50–70°C температурада жұмсарып, пішінін өзгертуі мүмкін. Сондықтан оны жоғары температурада қолдануға болмайды. Бұл мәселені шешу үшін арнайы тұрақтандырғыштар немесе модификациялау әдістері қолданылады.

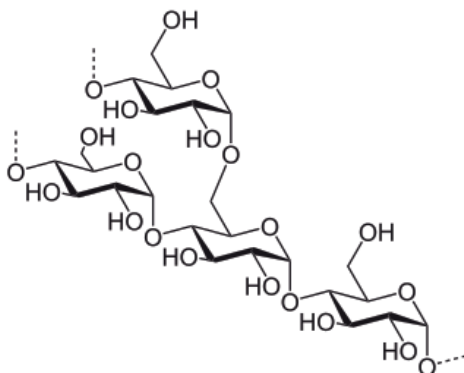
4. Өндіріс құнының салыстырмалы түрде жоғары болуы. Крахмалдан биопластик өндіру үшін қосымша өңдеу, модификациялау және пластификаторлар қосу қажет, бұл өндіріс шығындарын арттырады. Кейбір жағдайларда дәстүрлі пластмассалармен салыстырғанда оның өндірісі қымбатырақ болуы мүмкін.

5. Қолдану аясының шектеулілігі. Крахмал негізіндегі биопластиктің жоғары ылғал сіңіргіштігі мен беріктігінің төмендігі оны кейбір өндірістік салаларда қолдануға мүмкіндік бермейді. Ол ауыр жүк көтеретін немесе жоғары беріктік талап ететін құрылымдық материалдар үшін жарамсыз. Крахмал негізіндегі биопластик экологиялық тұрғыдан тиімді шешім болғанымен, оның механикалық әлсіздігі, ылғалға төзімсіздігі және өндірістік шығындарының жоғары болуы оны кеңінен қолдануда кедергілер тудырады. Бұл кемшіліктерді азайту үшін крахмалды модификациялау, қосымша биополимерлермен біріктіру және жаңа өндіріс технологияларын дамыту қажет. Мысалы, полилактид (PLA), целлюлоза немесе хитозан сияқты биополимерлермен біріктіру арқылы биопластиктің беріктігі мен суға төзімділігі арттырылуы мүмкін. Сонымен қатар, нанотехнологияларды пайдалану арқылы биопластиктің құрылымын молекулалық деңгейде жетілдіруге болады. Қосымша пластификаторлар мен табиғи толтырғыштар қолдану материалдың икемділігі мен төзімділігін жақсартуға ықпал етеді.

Картоп крахмалы α -D-глюкозадан тұратын табиғи полисахарид болып табылады.

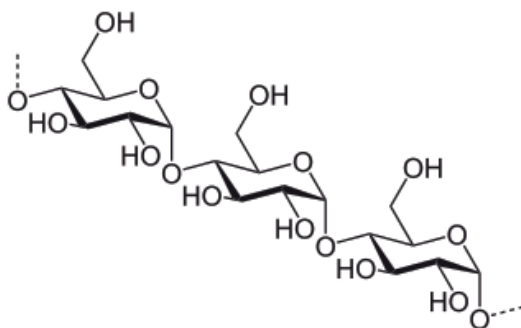
Крахмал – α -D-глюкозаның қалдықтарынан түзілген жоғары молекулалық көмірсу (1-сурет). Оның негізгі құрылымдық компоненттері амилоза және амилопектин. Амилоза түзу сызықты полимер, α -(1→4)-гликозидтік байланыстар арқылы байланысқан D-глюкоза қалдықтарынан тұрады. Амилопектин тармақталған құрылымға ие, α -(1→4)- және α -(1→6)-гликозидтік байланыстар

арқылы байланысқан глюкоза мономерлерінен тұрады. Крахмалдың аморфты және кристалды аймақтардан тұратын құрылымы оның механикалық беріктігі мен биодырау жылдамдығына әсер етеді.



1-сурет. Крахмал

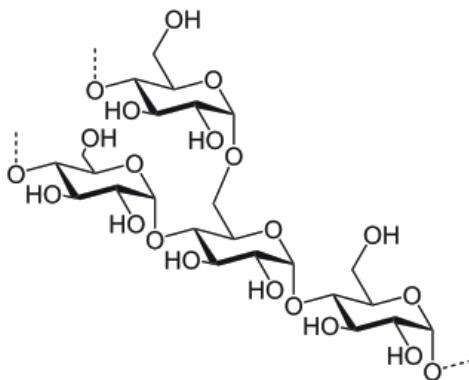
Амилоза (20–30%) – түзу тізбекті құрылымға ие (2-сурет). Ол биопластиктің беріктігін арттырып, механикалық қасиеттерін жақсартады, бірақ ылғалға сезімталдығы жоғары болғандықтан, материалдың сынғыштығын арттыруы мүмкін.



2-сурет. Амилоза

Амилоза - түзу тізбекті құрылымға ие болғандықтан, крахмал негізіндегі биопластиктің беріктігін арттырады. Оның басты артықшылықтары биопластиктің механикалық беріктігін жоғарылатуы, биодырау процесін тездетуі және газ өткізгіштігі төмен пленкалар түзуге мүмкіндік беруі. Бірақ ылғалға сезімталдығы жоғары және серпімділігі төмен, сынғыштық қасиеті басым. Амилоза мөлшері жоғары крахмалдан жасалған биопластиктер қатты әрі сынғыш келеді, сондықтан оларды жұмсарту үшін пластификаторлар (глицерин, сорбитол) қосылады.

Амилопектин (70-80%) – тармақталған құрылымға ие (3-сурет). Ол биопластиктің икемділігін қамтамасыз етіп, материалдың созылғыштық қасиеттерін күшейтеді, бірақ биодырау жылдамдығын бәсеңдетуі мүмкін.



3-сурет. Амилопектин

Амилопектин - тармақталған құрылымды полисахарид болғандықтан, оның биопластик түзуге әсері өзгеше. Ол биопластиктің икемділігін арттырып, суға төзімділігін жақсартады және қалыптау мен экструзия процестерін жеңілдетеді. Бірақ биоыдырау жылдамдығын баяулатып, газ өткізгіштігін арттыруы мүмкін. Амилопектин мөлшері жоғары крахмалдан жасалған биопластиктер серпімді және созылғыш келеді, бірақ олардың беріктігі төмен болуы мүмкін. Амилоза мен амилопектиннің оңтайлы қатынасы биопластиктің беріктігін, икемділігін және биоыдырау жылдамдығын теңестіруге мүмкіндік береді.

Амилоза мөлшері көп крахмалдан жасалған биопластик қатты, бірақ сынғыш болып келеді, ал амилопектин мөлшері басым биопластик икемді, бірақ механикалық беріктігі төмен болуы мүмкін. Осы екі компоненттің теңгерімді қатынасы биопластиктің сапасын жақсартуға мүмкіндік береді.

Крахмал негізіндегі биопластиктердің басты артықшылықтарының бірі – олардың табиғи ортада жылдам ыдырауы.

- Компост жағдайында 2-3 ай ішінде толық ыдырайды, нәтижесінде көмірқышқыл газы, су және биомасса түзіледі.

- Биопластиктің биоыдырау жылдамдығы қоршаған орта факторларына, оның ішінде температураға, ылғалдылыққа және микроорганизмдер белсенділігіне байланысты өзгереді.

- Ылғалдылығы жоғары ортада биопластик тез ыдырайды, ал құрғақ ортада оның тұрақтылығы артады.

- Биоыдырау процесін жылдамдату үшін крахмал негізіндегі биопластиктерге ферментативті катализаторлар немесе микроорганизмдердің өсуін ынталандыратын қоспалар қосылуы мүмкін.

Картоп крахмалын модификациялау әдістері:

Картоп крахмалының табиғи қасиеттерін жақсарту үшін түрлі химиялық және физикалық модификациялау әдістері қолданылады.

Химиялық модификация;

- Ацетилденген крахмал – ылғалға төзімділігін арттыру және биопластиктің су өткізгіштігін төмендету үшін қолданылады.

- Оксидтелген крахмал – беріктігін жақсарту және биопластиктің қартаюға төзімділігін арттыру мақсатында қолданылады.

- Кросслинкинг (көпіршелеу) әдісі – крахмал молекулалары арасындағы қосымша байланыстарды күшейту арқылы биопластиктің құрылымдық беріктігін арттырады.

Физикалық модификация;

- Ультрадыбыстық өңдеу – крахмал бөлшектерін біркелкі үлестіру және биопластиктің механикалық беріктігін жақсарту үшін қолданылады.

- Экструзиялау – жоғары қысым мен температурада крахмалдың құрылымын өзгертіп, биопластиктің икемділігін арттыруға көмектеседі.

Бұл технологияларды қолдану арқылы биопластиктің механикалық қасиеттері жақсартылып, оны экологиялық таза қаптамалар, бір реттік ыдыстар, ауыл шаруашылығы жабындары және басқа да биополимер өнімдері үшін қолдануға мүмкіндік береді (Назарбаев, 2021). Сонымен қатар модификацияланған крахмалдың биологиялық ыдырау жылдамдығы да өзгеруі мүмкін, бұл оны түрлі экологиялық талаптарға бейімдеуге жол ашады. Әсіресе, азық-түлікпен тікелей байланыста болатын өнімдерге арналған биопластиктерде крахмалдың қауіпсіз және бейтарап қасиеттері үлкен артықшылық болып табылады. Модификация әдістерін дұрыс таңдау арқылы биопластиктің сапалық көрсеткіштерін нақты қолдану саласына бейімдеуге болады. Бұл ғылыми және өндірістік салада крахмал негізіндегі биоматериалдардың әлеуетін арттыруға мүмкіндік береді. Болашақта мұндай зерттеулер экологиялық балама материалдардың дамуына серпін берері анық.

Крахмалдың молекулалық массасы оның полимерлік тізбегінің ұзындығын және құрылымдық беріктігін анықтайды. Жоғары молекулалық массалы крахмал (10^6 - 10^8 Да) биопластиктің беріктігін арттырып, балку температурасын жоғарылатады, бірақ оны өңдеу процесін қиындатады. Төмен молекулалық массалы крахмал (10^4 - 10^5 Да) биопластиктің икемділігін жақсартып, өңдеуді жеңілдеткенімен, механикалық беріктігі төмен болады. Төмен молекулалық крахмал негізіндегі биопластиктер жұмсақ және икемді, ал жоғары молекулалық крахмалдан алынған биопластиктер қатты және берік келеді.

Крахмал гидрофильді табиғи полимер болғандықтан, оның құрамындағы гидроксил (-ОН) топтары биопластиктің су сіңіргіштігіне әсер етеді. Жоғары гидрофильділік биопластиктің ылғалға төзімділігін төмендетіп, механикалық беріктігін азайтады. Крахмалды ацетилдеу немесе басқа гидрофобтық топтармен өңдеу арқылы су өткізгіштігін төмендетуге болады. Гидрофильділігі жоғары болғандықтан, крахмал негізіндегі биопластик ылғалға сезімтал және қолдану мерзімі қысқа болуы мүмкін.

Крахмалдың табиғи құрылымы биопластик өндірісінде кейбір шектеулер қояды. Сондықтан оның қасиеттерін жақсарту үшін әртүрлі модификация әдістері қолданылады. Химиялық модификация әдістеріне ацетилденген, сукцинилленген және оксидтелген крахмал жатады. Ацетилденген крахмал ылғалға төзімділігі жоғары биопластик алу үшін, сукцинилленген крахмал

икемділікті арттыру үшін, ал оксидтелген крахмал беріктігін жақсарту үшін қолданылады. Физикалық модификация әдістеріне жоғары қысыммен өңдеу және ультрадыбыстық өңдеу жатады. Жоғары қысыммен өңдеу крахмал молекулаларын кристалдандыру үшін, ал ультрадыбыстық өңдеу крахмал бөлшектерін біркелкі үлестіру үшін қолданылады.

Крахмалөздігінен термопластикалық материал емес, бірақ пластификаторлармен өңделгенде термопластикалық крахмалға (TPS – Thermoplastic Starch) айналады. Пластификаторлар қосылғанда биопластиктің икемділігі артып, өңдеу температурасы төмендейді және материалдың механикалық қасиеттері жақсарады. Крахмалдың термоқұрылымдық өзгерістері белгілі бір температуралық диапазондарда жүреді. 60-70°C аралығында крахмал желатинизациясы басталып, 100-150°C аралығында крахмал пластификацияланады. 180°C-тан жоғары температурада крахмалдың термиялық деградациясы жүреді. Бұл өзгерістер биопластиктің өңдеу технологиясын және оның соңғы қасиеттерін анықтайды (Петров, 2020).

Пластификаторлар – полимерлердің механикалық қасиеттерін жақсарту үшін қолданылатын төмен молекулалық қосылыстар. Олар полимер тізбектерінің арасындағы өзара әрекеттесулерді әлсіретіп, олардың қозғалғыштығын арттырады, нәтижесінде материалдың икемділігі, созылғыштығы және беріктігі жақсарады. Крахмал негізіндегі биопластиктер табиғи қаттылығы мен сынғыштығына байланысты қолдану аймағын кеңейту үшін пластификаторларды қажет етеді (Сейдахметов, 2022).

Табиғи пластификаторлар - экологиялық таза және биологиялық ыдырайтын қасиеттері бар табиғи пластификаторлар биопластик өндірісінде кеңінен қолданылады. Олар биопластиктің қасиеттерін жақсартып қана қоймай, қоршаған ортаға зиянын азайтады.

- Глицерин ($C_3H_8O_3$) – крахмал негізіндегі биопластиктерде ең жиі қолданылатын пластификатор. Ол крахмалдың молекулалық құрылымына еніп, оның ішкі байланыстарын әлсіретеді, осылайша биопластиктің икемділігін арттырады және оның сынғыштығын төмендетеді. Глицериннің мөлшері неғұрлым жоғары болса, соғұрлым материал жұмсақ әрі икемді болады. Алайда глицериннің артық мөлшері биопластиктің су сіңіргіштігін арттырып, оның механикалық беріктігін төмендетуі мүмкін.

- Сорбитол ($C_6H_{14}O_6$) – глицеринге қарағанда суда аз еритін пластификатор. Ол биопластиктің ылғалға төзімділігін арттырып, оның ұзақ мерзімді қолданылуын қамтамасыз етеді. Сорбитол қосылған биопластиктер су буының өткізгіштігін төмендетеді, бұл олардың қаптама материалдарында қолданылуын тиімді етеді.

- Эритритол ($C_{14}H_{10}O_4$) және ксилитол ($C_{15}H_{12}O_5$) – бұл полиолдар жоғары молекулалық массаға ие болғандықтан, олар биопластиктің беріктігін арттыруға көмектеседі. Глицерин мен сорбитолға қарағанда, олардың құрылымдық тұрақтылығы жоғары, сондықтан оларды ұзақ мерзімді қолданылатын материалдар үшін пайдаланады.

- Лимон қышқылы ($C_6H_8O_7$) және оның туындылары – лимон қышқылы

крахмал молекулаларымен әрекеттесіп, олардың арасындағы байланыстарды реттейді. Бұл процесс биопластиктің құрылымдық тұтастығын жақсартып, оның беріктігін арттырады. Лимон қышқылы көбіне басқа пластификаторлармен бірге қолданылады.

- Өсімдік майлары және олардың туындылары (кастор майы, соя майы, пальма майы) – өсімдік майлары полимерлік құрылыммен жақсы үйлеседі және материалдың серпімділігін арттырады. Олар глицерин сияқты әсер етеді, бірақ ылғалға төзімділігі жоғары.

Синтетикалық пластификаторлар - синтетикалық пластификаторлар өнеркәсіптік масштабта кеңінен қолданылады, бірақ олардың экологиялық қауіпсіздігі әртүрлі деңгейде болады.

- Фталаттар (дibuтилфталат, диэтилфталат, диоктилфталат) – биопластиктің икемділігін және термиялық тұрақтылығын арттырады. Алайда олардың қоршаған ортаға және адам денсаулығына кері әсері анықталғандықтан, қазіргі таңда қолданылуы шектелген.

- Адипаттар және себакаттар – бұл пластификаторлар жоғары температураға тұрақтылығы жоғары және биопластиктің ылғалға төзімділігін арттыру үшін қолданылады. Олар фталаттарға экологиялық балама ретінде қарастырылады.

- Полиэтиленгликоль (PEG) $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ – PEG суда еритін пластификатор және крахмал негізіндегі биопластиктің құрылымдық беріктігін сақтай отырып, оның икемділігін арттырады. Ол биологиялық тұрғыдан қауіпсіз және экологиялық таза материал ретінде қарастырылады.

Пластификаторлар биопластиктің құрылымдық және функционалдық қасиеттерін жақсартуда маңызды рөл атқарады. Олар биопластиктің икемділігін, беріктігін, ылғалға төзімділігін және өңдеу кезіндегі термиялық тұрақтылығын реттеуге мүмкіндік береді (Тимофеева, 2018). Пластификаторларды дұрыс таңдау арқылы биопластиктің қолдану аясын кеңейтуге, оның сапасын арттыруға және экологиялық тиімділігін жоғарылатуға болады.

Болашақ зерттеулер жаңа табиғи пластификаторларды табуға, олардың биопластикпен әрекеттесу механизмдерін зерттеуге және өнеркәсіптік қолдану мүмкіндіктерін кеңейтуге бағытталуы қажет. Осылайша, биопластик өндірісі тұрақты даму қағидаттарына сәйкес дамып, мұнай негізіндегі пластиктерге экологиялық таза балама ретінде қызмет ете алады. 1-кестеде пластификаторлардың биополимердің қасиеттеріне әсері берілген.

Кесте 1 – Пластификаторлардың биопластик қасиеттеріне әсері

Қасиеті	Пластификатордың әсері
Икемділік	Пластификатор мөлшерінің артуы материалды икемді етеді.
Механикалық беріктік	Көп пластификатор беріктікті төмендетуі мүмкін.
Шынылану температурасы	Пластификаторлар оны төмендетіп, материалдың серпімділігін арттырады.
Ылғалға төзімділік	Глицерин сияқты гидрофильді пластификаторлар материалдың ылғалға сезімталдығын арттырады.
Биоыдырау жылдамдығы	Көптеген пластификаторлар биоыдырауды тездетеді, себебі олар материалды жұмсартыады.

Пластификаторлар биопластиктің құрылымдық және функционалдық қасиеттерін жақсартуда шешуші рөл атқарады. Олар материалдың икемділігін арттырып, сынғыштығын төмендетеді, сонымен қатар механикалық беріктігін оңтайландырады. Биопластиктің ылғалға төзімділігі мен термиялық тұрақтылығын жақсарту үшін пластификаторлардың химиялық табиғаты мен мөлшерін дұрыс таңдау маңызды.

Полимерлік қоспалар және композиттік материалдар - крахмал негізіндегі биопластиктің беріктігін арттыру үшін оны басқа полимерлермен және қосымша күшейткіш материалдармен біріктіру кеңінен қолданылады. Полилактид (PLA), поли(бутилен адипат-ко-терефталат) (PBAT), полигидроксиалканоаттар (PHA) сияқты биологиялық ыдырайтын полимерлермен араластыру арқылы материалдың беріктігі мен серпімділігі жақсарады. Бұл қоспалар биопластиктің икемділігін арттырып, оның сынғыштығын төмендетеді. Сонымен қатар, табиғи талшықтар мен наноматериалдар қосу арқылы крахмал негізіндегі биопластиктің құрылымын күшейтуге болады. Целлюлоза, хитозан, лигнин, наноцеллюлоза, көміртекті нанотүтікшелер және графен оксиді сияқты материалдар қосылған жағдайда механикалық беріктік артады (Чистякова, 2019). Табиғи ақуыздар, кератин, желатин және альгинаттар да биопластиктің құрылымын нығайтуда маңызды рөл атқарады.

Химиялық модификациялау - крахмалдың химиялық құрылымын өзгерту арқылы оның беріктігі мен механикалық тұрақтылығын жақсартуға болады. Ацетилдеу және эфирлендіру процестері крахмал молекулаларының құрылымдық ерекшеліктерін өзгертеді, нәтижесінде биопластиктің беріктігі артып, ылғалға төзімділігі күшейеді. Сонымен қатар, кросслинкинг немесе торлы құрылым түзу әдісі крахмал молекулалары арасындағы байланыстарды күшейтуге мүмкіндік береді. Бұл әдісте натрий триполифосфаты, глиоксаль және эпоксидтер сияқты химиялық агенттер қолданылады.

Физикалық модификациялау - физикалық өңдеу әдістері крахмалдың құрылымдық қасиеттерін жақсарту арқылы биопластиктің беріктігін арттыруға мүмкіндік береді. Ультрадыбыстық өңдеу крахмал түйіршіктерінің құрылымын өзгертеді, нәтижесінде алынған материалдың механикалық беріктігі жоғарылайды. Жоғары қысымда экструзиялау әдісі крахмал негізіндегі биопластиктің механикалық қасиеттерін күшейтуге көмектеседі. Сонымен қатар, глицерин, сорбитол және басқа да пластификаторлар қосу арқылы биопластиктің икемділігі мен созылуға төзімділігі жақсартылады.

Жоғары температураға төзімді полимерлермен модификациялау - крахмал негізіндегі биопластиктің термиялық тұрақтылығын арттыру үшін оны жоғары температураға төзімді биополимерлермен біріктіру тиімді. PLA, PHA және PBAT сияқты термотұрақты полимерлер биопластиктің балқу температурасын жоғарылатып, жоғары температура жағдайында тұрақтылығын сақтауға көмектеседі. Бұл полимерлер крахмал молекулаларымен әрекеттесіп, биопластиктің ыстыққа төзімділігін күшейтеді.

Бейорганикалық наноматериалдармен нығайту - крахмал негізіндегі

биопластиктің жылуға төзімділігін арттыру мақсатында бейорганикалық наноматериалдар қосылады. Кремний диоксиді, алюминий оксиді және саз негізіндегі нанобөлшектер биопластиктің жылу тұрақтылығын жақсартып, жоғары температура жағдайында механикалық қасиеттерін сақтауға мүмкіндік береді. Графен оксиді және көміртекті нанотүтікшелер қосу арқылы материалдың жылу тұрақтылығы артады, сонымен қатар механикалық беріктігі күшейеді.

Крахмал молекулаларын химиялық модификациялау - крахмалдың молекулалық құрылымын өзгерту оның термиялық тұрақтылығын жақсартудың тағы бір тиімді жолы болып табылады. Ацетилденген немесе катиондық модификацияланған крахмалдар жоғары температурада тұрақтылығын сақтап, балқу температурасының көтерілуіне ықпал етеді. Сонымен қатар, крахмалды гидрофобты топтармен модификациялау арқылы оның ылғалға төзімділігін арттыруға және термиялық ыдырауын азайтуға болады (Яковлева, и др.,2019).

Көмекші термостабилизаторлар мен антиоксиданттар қосу - термиялық тұрақтылықты арттыру мақсатында антиоксиданттар және тұрақтандырғыштар қолданылады. Антиоксиданттар жоғары температурада полимердің термиялық тотығу процесін баяулатып, оның тез ыдырауын тежейді. Фосфор негізіндегі тұрақтандырғыштар және металл иондары крахмал негізіндегі биопластиктің жылуға төзімділігін арттыруда маңызды рөл атқарады. Бұл қоспалар полимер құрылымын термиялық деградациядан қорғап, оның беріктігін ұзақ уақыт бойы сақтауға мүмкіндік береді.

Биопластиктің механикалық және термиялық тұрақтылығын жақсарту мақсатында әртүрлі әдістер қолданылады. Полимерлік қоспалар мен наноматериалдар механикалық беріктікті арттырып, материалдың икемділігі мен төзімділігін жақсартады. Химиялық модификациялау арқылы крахмал құрылымын өзгертіп, оның беріктігін күшейтуге болады. Физикалық өңдеу әдістері де биопластиктің құрылымын нығайтуға және механикалық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді. Бұл әдістердің барлығы крахмал негізіндегі биопластиктердің қасиеттерін жақсартып, олардың өнеркәсіптік қолданысын кеңейтуге мүмкіндік береді.

Нәтижелер мен талқылау

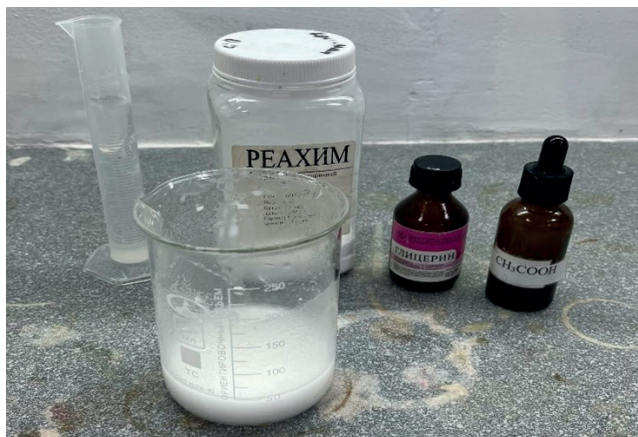
Зерттеу материалдары мен әдістері. Бұл бөлімде картоп крахмалынан биопластик алу әдісі, оның пластификаторлармен модификациясы және алынған үлгілердің физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері баяндалады. Барлық эксперименттер зертханалық жағдайда жүргізілді, сынақтар мен талдаулар тиісті стандарттарға сәйкес орындалды.

Биополимерлердің ішінде крахмал ең көп қолданылатын материалдардың бірі болып табылады. Крахмал негізіндегі биопластиктер гидрофильді қасиетке ие, яғни олар суды оңай сіңіріп, тез ыдырауға бейім. Алайда олардың табиғи механикалық беріктігі төмен болғандықтан, белгілі бір қоспалар мен модификация әдістері арқылы олардың беріктігі мен серпімділігін жақсарту қажет.

Қажетті реагенттер (4-сурет):

- Картоп крахмалы ($C_6H_{10}O_5$)_n – негізгі биополимер көзі.

- Глицерин ($C_3H_8O_3$) – пластификатор, биопластиктің икемділігін арттырады.
- Сірке қышқылы (CH_3COOH) – крахмал молекулалары арасындағы сүтектік байланыстарды бұзып, ерітінді тұрақтылығын қамтамасыз етеді.
- Дистилденген су (H_2O) – еріткіш, реагенттердің біркелкі араласуын қамтамасыз етеді.



4-сурет. Биопластик синтездеу үшін қолданылатын негізгі реагенттер: дистилденген су, картоп крахмалы ($C_6H_{10}O_5$)_n, глицерин ($C_3H_8O_3$), сірке қышқылы (CH_3COOH)

Қажетті құрал-жабдықтар:

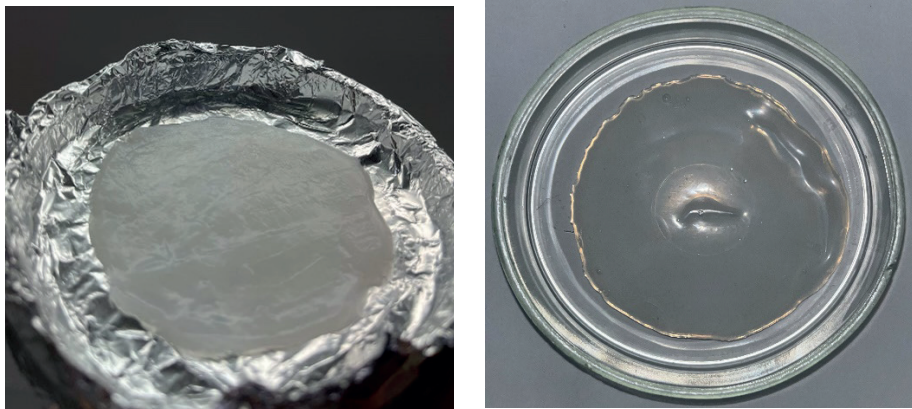
- Электронды таразы – реагенттерді дәл мөлшерлеу
- Магнитті араластырғыш – компоненттердің біркелкі араласуын қамтамасыз ету
- Су моншасы немесе ыстық плита – реакция қоспасын қажетті температураға дейін қыздыру
- Шыны ыдыстар (колбалар, стакандар) – реагенттерді араластыру
- Силикон немесе шыны қалыптар – дайын биопластик үлгілерін қалыптау
- Кептіру камерасы немесе бөлме температурасы – үлгілерді кептіру

Картоп крахмалының негізінде биопластик алу үшін алдымен крахмал ерітіндісі дайындалды. Ол үшін 100 мл дистилденген суға 5 г картоп крахмалы қосылып, біртекті масса түзілгенше араластырылды. Ерітіндіні пластификациялау мақсатында глицерин мен сірке қышқылы қосылды (глицериннің мөлшері 2–10 мл, сірке қышқылының мөлшері 1–2 мл аралығында). Қоспа біркелкі болғанға дейін араластыру процесі жалғастырылды.

Араластырылған қоспа 80–90°C температураға дейін қыздырылды. Қыздыру процесі 10–15 минут бойы тұрақты араластыру арқылы жүргізілді. Бұл кезеңде крахмалдың желатиндеуі (гель түзілуі) жүзеге асырылды.

Қыздырудан кейін дайындалған қоспа қалыптарға құйылып, беткі қабаты тегістелді. Қалыптарға құйылған үлгілер бөлме температурасында 24–48 сағат бойы табиғи түрде кептірілді немесе кептіру процесін жылдамдату үшін 50°C-та кептіру камерасында ұстау әдісі қолданылды.

Кептіру толық аяқталғаннан кейін қалыптардан алынған биопластик үлгілері әрі қарай зерттеулер жүргізу үшін дайын күйінде сақталды (5-сурет).



5-сурет. Синтезделген крахмал негізіндегі биопластик үлгілері

Зерттеу нәтижесінде картоп крахмалынан биопластик алу әдісі сәтті жүзеге асырылды. Биопластиктің синтезі үшін қолданылған негізгі реагенттер (картоп крахмалы, глицерин және сірке қышқылы) ерітіндінің тұрақтылығын қамтамасыз етті және биопластиктің икемділігін арттыруға мүмкіндік берді. Синтез процесі бірнеше кезеңнен тұрды: крахмал ерітіндісін дайындау, пластификатор қосу, қоспаны қыздыру, қалыпқа құю және кептіру. Барлық кезеңдерде қоспаның біркелкі араласуы мен қажетті температуралық режимнің сақталуы қамтамасыз етілді. Нәтижесінде, толық кебу процесі аяқталған соң дайын биопластик қалыптардан шығарылып, әрі қарай зерттеу жүргізуге дайын болды.

Бұл әдіс крахмал негізіндегі биопластиктің қасиеттерін зерттеу және оның механикалық беріктігін арттыру мақсатында қолданылатын тиімді технология ретінде қарастырылады. Алынған биопластиктің табиғи құрамындағы суға төзімділік және биоыдырау мүмкіндіктері экологиялық тұрғыдан маңызды болып табылады, бұл оның болашақта экологиялық таза өнімдер ретінде қолданылуына мүмкіндік береді.

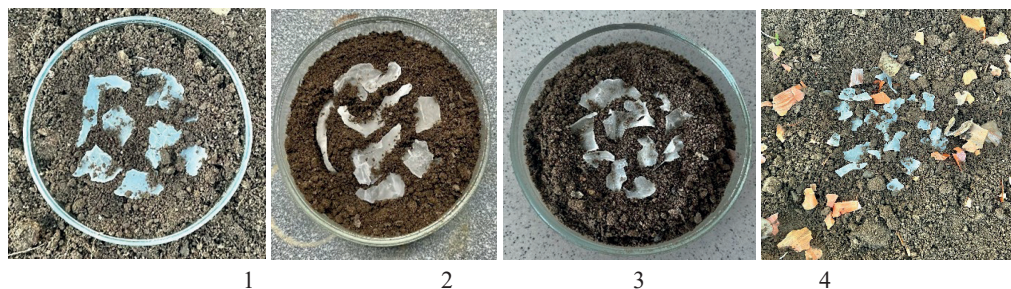
Биопластиктің табиғи ортада ыдырау қабілетін зерттеу арқылы оның экологиялық қауіпсіздігін анықтау. Әртүрлі жағдайларда биопластиктің қаншалықты тез ыдырайтынын бақылау және биоыдырау процесіне әсер ететін факторларды талдау.

Қажетті материалдар: Крахмал негізіндегі биопластик үлгілері, топырақтың әртүрлі түрлері қара топырақ, құмды топырақ, бақша топырағы, су бүріккіші, өлшеуіш таразы, пластик немесе металл контейнер зертханалық бақылау үшін, камера немесе зерттеу күнделігі.

Бірінші кезекте дайындалған биопластик үлгілерінің бастапқы массасы өлшеніп, әр үлгінің салмағы жазылады. Зерттеу нәтижелерінің нақты болуы үшін әртүрлі ортада жүргізіледі. Биопластик үлгілері топыраққа көміледі,

олардың тереңдігі 5-10 см болуы керек. Ылғалдылық пен температураның әсерін бақылау үшін үш түрлі орта таңдалады. Бірінші орта ашық табиғи орта, онда күн сәулесі мен жауын-шашынның әсері болады. Екінші орта зертханалық жағдай, бұл жерде құрғақ және ылғалды топырақта бақылау жүргізіледі. Үшінші орта компост жағдайы, мұнда жоғары температура мен органикалық заттардың әсері қарастырылады.

Аптасына бір рет топырақтан бір үлгі алынып, оның салмағы, түсі, құрылымы тексеріледі (2-кесте). Егер қажет болса, топырақтың ылғалдылығы реттеледі. Биопластиктің өзгерісін бақылау үшін суретке түсіріп, зерттеу күнделігіне тіркеледі. Нәтижелерді талдау үшін биопластиктің массасының өзгеруі өлшеніп, оның биоыдырау жылдамдығы есептеледі. Егер биопластик мүлдем ыдырамаса немесе өзгерісі байқалмаса, оның құрамындағы пластификаторлар мен басқа қоспалардың әсері қарастырылады. Әртүрлі жағдайлардағы биоыдырау көрсеткіштері салыстырылады (6-сурет).



6-сурет. Биопластиктің биоыдырау үдерісі: тәжірибе нәтижелері

Кесте 2 – Биопластиктің биоыдырау көрсеткіші

Үлгі №	Орта түрі	Бастапқы масса	1 аптадан кейін	2 аптадан кейін	3 аптадан кейін	Құрылым өзгерісі
1	Ашық табиғи орта	5,40	4,90	4,30	3,80	Жұмсарған, жарылған
2	Зертханалық орта (құрғақ)	5,62	5,50	5,30	5,00	Жарылған
3	Зертханалық орта (ылғалды)	5,10	4,90	4,60	4,30	Жарылған, аз жұмсарған
4	Компост орта	5,20	4,90	4,60	4,10	Жартылай ыдыраған

Зерттеу нәтижелері бойынша, крахмал негізіндегі биопластиктің биоыдырау жылдамдығы орта жағдайларына байланысты айтарлықтай өзгереді. Ашық табиғи ортада күн сәулесі мен жауын-шашын әсерінен биопластик тез жұмсарып, құрылымы бұзылып, салмағы айтарлықтай азайды. Бұл ортада ыдырау жылдамдығы ең жоғары болды.

Зертханалық құрғақ ортада биопластиктің ыдырау процесі баяу жүріп, тек сәл жарылу белгілері байқалды. Ылғалды зертханалық ортада ыдырау қарқындырақ болып, құрылымы жұмсара бастады. Ылғалды зертханалық ортада құрғақ топырақпен салыстырғанда сәл жылдамырақ ыдырады.

Компост жағдайында жоғары температура мен органикалық заттардың әсерінен биопластик жартылай ыдырап, салмағы айтарлықтай төмендеді.

Қорытындылай келе, биопластиктің биоыдырау жылдамдығы топырақтың түріне, ылғалдылық пен температураға тәуелді екенін көрсетті. Ашық табиғи орта мен компост жағдайы биоыдырау үшін қолайлы жағдайларды ұсынса, зертханалық құрғақ ортада ыдырау баяу жүреді (Müller et al, 2020).

Биопластиктің ылғал сіңіргіштігі мен суға төзімділігін зерттеу:

Крахмал негізіндегі биопластиктің суға төзімділігі мен ылғал сіңіргіштігін зерттеу арқылы оның қолдану аясын бағалау. Бұл тәжірибе биопластиктің практикалық тұрғыда қаншалықты тиімді екенін және оның сумен байланыстағы өзгерістерін анықтауға көмектеседі.

Қажетті материалдар

- Крахмал негізіндегі биопластик үлгілері
- Дистилденген су
- Өлшеуіш таразы
- Петри табақшалары немесе суға арналған ыдыстар
- Таймер немесе секундомер
- Фильтр қағазы немесе мақта

Тәжірибе барысы:

1. Дайындық және бастапқы өлшеу

Биопластик үлгілері өлшеніп, бастапқы массасы (m_1) тіркеледі. Әр үлгінің ұзындығы, ені, қалыңдығы жазылады. Су сіңіру әсерін зерттеу үшін үш түрлі жағдай қарастырылады. Бір үлгі суға толы ыдысқа салынады, екіншісі ылғалды ортада (фильтр қағазында) сақталады, ал үшіншісі ағып тұрған су астында ұсталады.

2. Ылғал сіңіргіштігін анықтау

Бірінші үлгі бөлме температурасындағы суға орналастырылып, 10, 30, 60 минут және 24 сағат өткеннен кейін алынып, бетіндегі артық су фильтр қағазымен сүртіледі. Әр уақытта үлгінің массасы өлшеніп, судың сіну деңгейі анықталады. Биопластиктің құрылымдық өзгерістері (ісіну, жұмсару, еріту) тіркеледі.

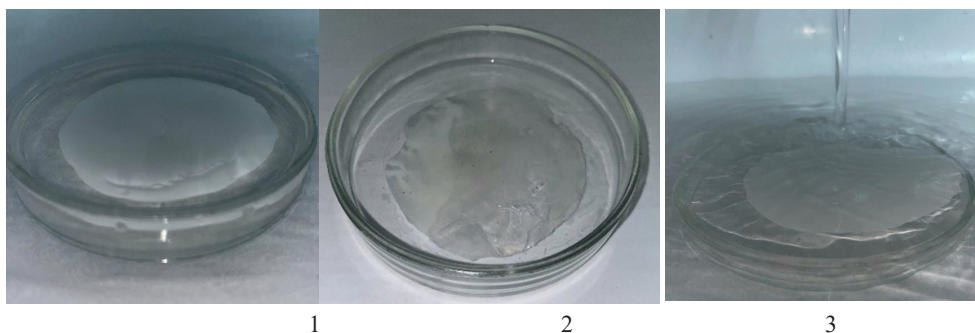
3. Суға төзімділігін анықтау

Екінші үлгі ылғалды ортада (судың үстіне қойылған фильтр қағазында) сақталып, бірдей уақыт аралығында бақыланады. Үшінші үлгі ағып тұрған су астында 5 минут ұсталып, құрылымдық өзгерістері анықталады.

4. Қорытынды өлшеу.

Биопластиктің соңғы массасы (m_2) өлшеніп, ылғал сіңіру коэффициенті (W , %) мына формула бойынша есептеледі: $W = m_2 - m_1 / m_1 \cdot 100\%$

Биопластиктің массасы артса, ол суды жақсы сіңіретіні белгілі болады. Егер құрылымы өзгермесе, оның суға төзімділігі жоғары (7-сурет). Егер үлгі жұмсарып, ісінсе немесе бұзылса, бұл оның су өткізгіштігі жоғары екенін көрсетеді (3-кесте).



7-сурет. Биопластиктің суға төзімділігі мен ылғал сіңіру қабілеті: тәжірибе нәтижелері (1- суға батырылған үлгі, 2- ылғалды ортада, 3-ағып тұрған суда)

Кесте 3 – Биопластиктің суға төзімділігі мен ылғал сіңіру қабілеті

Үлгі түрі	Уақыт	Бастапқы масса (m_1), г	Соңғы масса (m_2), г	Су сіңіру коэффициенті (W), %	Құрылымдық өзгерістер
Суға батырылған	20 минут	5,20	5,20	0%	Құрылымы өзгеріссіз
	50 минут	5,20	5,60	7,69%	Жұмсару байқалды
	2,5 сағат	5,20	6,00	15,38%	Ісіну белгілері байқалды
Ылғалды ортада	20 минут	5,20	5,20	0%	Құрылымы өзгеріссіз
	50 минут	5,20	5,30	1,92%	Беті сәл жұмсарды
	2,5 сағат	5,20	5,35	2,88%	Беткі қабатында сәл жұмсару байқалды
Ағып тұрған суда	10 минут	5,20	5,22	0,38%	Беткі қабаты шамалы еріді

Зерттеу нәтижелері крахмал негізіндегі биопластиктің суға төзімділігі мен ылғал сіңіргіштігі орта жағдайларына тәуелді екенін көрсетті.

Суға батырылған үлгіде биопластиктің массасы уақыт өте келе едәуір артты. Алғашқы 20 минутта масса өзгермегенімен, 50 минуттан кейін суды сіңіру коэффициенті 7,69%-ды құрады, ал 2,5 сағат өткен соң бұл көрсеткіш 15,38%-ға дейін өсті. Сонымен қатар, ұзақ уақыт суға әсер еткенде үлгінің құрылымы жұмсарып, ісіну белгілері байқалды. Бұл суға батырылған ортада биопластиктің су сіңіру қабілетінің жоғары екенін көрсетеді.

Ылғалды ортада биопластиктің суды сіңіру қабілеті салыстырмалы түрде төмен болды. 50 минуттан кейін массасы небәрі 1,92%-ға, ал 2,5 сағаттан соң 2,88%-ға артты. Құрылымдық өзгерістер тек беткі қабатында байқалып, аздаған жұмсару тіркелді. Бұл биопластиктің ылғалды ортада су сіңіру дәрежесінің төмендігін көрсетеді.

Ағып тұрған су жағдайында биопластиктің массасы 10 минуттық әсерден кейін 0,38%-ға ғана артты. Үлгінің беткі қабатында шамалы еріту белгілері байқалды, бірақ құрылымның елеулі өзгерістері тіркелмеді. Бұл биопластиктің қысқа мерзімді су әсеріне төзімділігінің жоғары екенін дәлелдейді.

Жалпы алғанда, крахмал негізіндегі биопластиктің су сіңіру қабілеті тікелей

ортаның сипатына байланысты. Суға тікелей батырылған жағдайда сіңіру дәрежесі ең жоғары болды, ылғалды ортада сіңіру қабілеті біршама төмен, ал ағып тұрған су астында биопластиктің құрылымдық өзгерістері аз байқалды. Бұл нәтижелер крахмал негізіндегі биопластиктің ұзақ уақыт суға әсер ететін жағдайларда тұрақтылығының төмендігін, ал қысқа уақыттық су әсеріне төзімділігінің біршама жоғары екенін көрсетеді. Биопластиктің суға төзімділігін арттыру үшін қосымша модификацияларды немесе пластификаторларды қолдану қажеттілігі туындайды. Болашақ зерттеулер биопластиктің құрамына түрлі гидрофобты қоспаларды қосу арқылы суға төзімділігін арттыру жолдарын қарастыруы тиіс. Сондай-ақ, табиғи талшықтармен немесе басқа биополимерлермен араластыру арқылы материалдың механикалық қасиеттерін жақсарту мүмкіндігі бар. Мұндай тәсілдер биопластиктің қолдану аясын кеңейтіп, экологиялық таза өнім ретінде тиімділігін арттырады (Santos et al, 2020). Сонымен қатар, әртүрлі орта жағдайларында ұзақ мерзімді сынақтар жүргізу арқылы материалдың нақты қызмет ету мерзімін анықтау маңызды болып табылады.

Қорытынды. Картоп крахмалынан биопластик алу әдісі мен оның физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері бойынша алынған деректерді терең талдай отырып, биопластиктің экологиялық қауіпсіздігі мен функционалдық қасиеттері айтарлықтай жоғары деңгейде екендігі анықталды. Бұл зерттеу жұмысы биополимерлердің ішінде кеңінен қолданылатын крахмал негізіндегі биопластиктерді синтездеудің ғылыми және техникалық әдістемелерін тереңірек түсінуге мүмкіндік берді. Биопластикті синтездеу процесі бірнеше кезеңдерден тұрды: крахмал ерітіндісін дайындау, пластификаторларды қосу, қоспаны қыздыру, қалыпқа құю және кептіру. Бұл процестердің әрқайсысы биопластиктің құрылымдық қасиеттерін және оның экологиялық тұрақтылығын айқындауда маңызды рөл атқарды.

Зерттеу барысында картоп крахмалы, глицерин және сірке қышқылы сияқты негізгі реагенттердің қоспасы биопластиктің қасиеттерін өзгертуге ықпал етті. Крахмалдың табиғи гидрофильділігі мен төмен механикалық беріктігі оның құрамын өзгерту үшін пластификаторлар мен басқа модификаторларды қолдануды қажет етеді. Глицериннің қосылуы материалдың икемділігін арттырып, сірке қышқылының әсері крахмал молекулалары арасындағы сутектік байланыстарды бұзып, ерітіндінің тұрақтылығын қамтамасыз етті. Бұл екі фактордың үйлесуі биопластиктің механикалық беріктігін арттырып, оның экологиялық тұрақтылығын қамтамасыз етті.

Алынған биопластиктің биобдырау жылдамдығының зерттелуі маңызды экологиялық аспектіні айқындады. Топырақтың әртүрлі түрлеріндегі (ашық табиғи орта, зертханалық орта, компост жағдайы) биопластиктің ыдырау үдерісі зерттеліп, әртүрлі ортада оның ыдырау жылдамдығының айтарлықтай өзгеретіні анықталды. Ашық табиғи ортада күн сәулесі мен жауын-шашынның әсерінен биопластиктің ыдырауы қарқынды жүріп, оның құрылымы айтарлықтай өзгеріп, салмағы төмендеді. Зертханалық құрғақ ортада ыдырау баяу жүрді, бірақ ылғалды топырақта ыдырау қарқыны жоғары болды. Бұл көрсеткіштер биопластиктің табиғи

ортада ыдырау қабілетінің өте жоғары екенін көрсетеді, бұл оның экологиялық таза материал ретінде кеңінен қолдануға болатындығын айқындайды.

Биопластиктің физика-химиялық қасиеттері зерттелді, әсіресе ылғал сіңіргіштігі мен суға төзімділігі. Су мен ылғалдың биопластикке әсері зерттеліп, материалдың құрылымдық өзгерістері, соның ішінде ісіну, жұмсару және еріту белгілері байқалды. Су сіңіру коэффициенті әртүрлі жағдайлардағы үлгілер үшін өлшеніп, бұл биопластиктің ылғалға қатысты өзгерістерін анықтауға мүмкіндік берді. Су астында ұсталған биопластик жұмсарып, ісіну белгілерін көрсетті, ал ылғалды ортада сәл жұмсару байқалды. Ағып тұрған су астында құрылымдық өзгерістер тек беткі қабатында байқалды, бұл биопластиктің белгілі бір суға төзімділік деңгейіне ие екенін білдіреді.

Барлық тәжірибелер мен зерттеу нәтижелері көрсеткендей, картоп крахмалынан алынған биопластиктердің экологиялық тұрғыдан болашақта қолдануға жарамдылығы жоғары. Оның биоыдырау қабілеті мен суға төзімділігі оны экологиялық таза өнімдер ретінде қолдану мүмкіндіктерін арттырады. Бұл материалдың өндірісі экологиялық қауіпсіздік тұрғысынан аса маңызды, себебі ол табиғатта оңай ыдырайды және қоршаған ортаға зиян келтірмейді. Сонымен қатар, бұл биопластиктің қолдану аясы кеңейе түсуі үшін оның механикалық қасиеттерін одан әрі жақсарту мақсатында жаңа модификациялар мен технологиялар іздеуді талап етеді.

Қорытындылай келе, зерттеу жұмысы крахмал негізіндегі биопластиктің өндірісі мен қасиеттерін ғылыми тұрғыда толық зерттеп, оның экологиялық тиімділігін және практикалық қолдану мүмкіндіктерін айқындады. Бұл нәтижелер болашақта биопластиктің өндірісін және оның жаңа түрлерін әзірлеу үшін маңызды негіз бола алады. Биопластиктің экологиялық және экономикалық тұрғыдан артықшылықтарын ескере отырып, оны өндірісте кеңінен қолдану қажеттілігі айқындалып, оның болашағы зор екендігі анықталды.

Әдебиеттер

Иванов С.А. и др. (2019) Синтез и характеристики биопластика на основе крахмала. Научные исследования и инновации, 45(3). — С. 213–220.

Кузнецова Н.Л., и др. (2017) Биопластики на основе крахмала и их экологические преимущества. Российский журнал полимерных материалов, 30(6). — С. 42–49.

Мазитова А.К. и др. (2021) Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Часть II. Нанотехнологии в производстве. Разработка новых полимерных материалов, 13. — С. 32–38.

Назарбаев А.Е., Төлегенова С.М. (2021) Биопластиктердің қасиеттері мен оларды өндіру технологиясы. Химия және өмір, №3. — Б. 45–50.

Петров В.И. и др. (2020) Исследование свойств биопластиков на основе крахмала. Журнал экологии и окружающей среды, 32(4). — С. 125–134.

Сейдахметов Қ.Т., Мұқашев Е.Н. (2022) Крахмал негізіндегі биопластиктер: құрылымы мен қасиеттері. Қазақстан ғылымы, №2. — Б. 30–36.

Тимофеева И.В. и др. (2018) Модификация крахмала для улучшения свойств биопластиков. Химия и технологии материалов, 34(2). — С. 150–157

Чистякова Т.Н. и др. (2019) Применение биопластиков в упаковочной промышленности. Упаковка и экология, 7(4). — С. 12–18.

Яковлева И.П. (2019) Сравнительный анализ методов производства биопластиков на основе крахмала. Журнал технологии и экологии, 25(1). — С. 74–80.

Жұмағұлов Б.Қ., Әбілов Ж.А. (2020) Биополимерлер және олардың қолданылуы. Алматы: Қазақ университеті.

Gómez C., & Martínez A. (2021) Development and characterization of starch-based bioplastics for packaging applications. Sustainable Materials and Technologies, 107.

Kumar P., & Soni P. (2018) The potential of starch-based biodegradable plastics: A review. Journal of Polymer Research, 25(4). — P. 67–80.

Müller C.E., & Fischer P. (2020) Starch-based bioplastics: Environmental and economic considerations. Environmental Science and Technology, 54(10). — P. 6101–6111.

Ríos M., & Martín R. (2019) Biodegradable plastics from starch: Preparation, properties, and applications. Journal of Polymers and the Environment, 27. — P. 392–408.

Santos F.L., & Silva E.G. (2020) Starch-based bioplastics: A review of the production methods and properties. Polymer Reviews, 60(3). — P. 276–296.

Smith J.A., & Williams R. (2018) Bioplastic production from starch-based materials: Synthesis, properties, and applications. Journal of Biopolymer Science, 56(1). — P. 45–58.

Zhao L., & Yang W. (2022) Advances in starch-based biodegradable plastics. Materials Science and Engineering: R: Reports, 148. — P. 1–19.

References

Ivanov S.A., et al. (2019) Sintez i karakteristiki bioplastika na osnovе krahmala [Synthesis and characteristics of starch-based bioplastics]. Nauchnye issledovaniya i innovacii [Scientific Research and Innovation], 45(3). — P. 213–220. (in Russian)

Kuznetsova N.L., et al. (2017) Bioplastiki na osnovе krahmala i ih ekologicheskie preimushchestva [Starch-based bioplastics and their environmental advantages]. Rossijskij zhurnal polimernyh materialov [Russian Journal of Polymeric Materials], 30(6). — P. 42–49. (in Russian)

Mazitova A.K., et al. (2021) Biorazlagaemye polimernye materialy i modifitsiruyushchie dobavki: sovremennoe sostojanie. Chast' II [Biodegradable polymeric materials and modifying additives: Current state. Part II]. Nanotekhnologii v proizvodstve. Razrabotka novyh polimernyh materialov [Nanotechnologies in Production. Development of New Polymeric Materials], 13. — P. 32–38. (in Russian)

Nazarbaev A. E., & Tolegenova S. M. (2021) Bioplastikterdin qasietteri men olardy ondiru tehnologijasy [Properties and production technology of bioplastics]. Himiya zhane omir [Chemistry and Life], 3. — P. 45–50. (in Kazakh)

Petrov V.I., et al. (2020) Issledovanie svojstv bioplastikov na osnovе krahmala [Study of the properties of starch-based bioplastics]. Zhurnal ekologii i okruzhajushchej sredy [Journal of Ecology and Environment], 32(4). — P. 125–134. (in Russian)

Seidahmetov Q.T., & Mukashev, E. N. (2022) Krahmal negizindegi bioplastikter: qurylymy men qasietteri [Starch-based bioplastics: Structure and properties]. Qazaqstan gylыmy [Kazakhstan Science], 2. — P. 30–36. (in Kazakh)

Timofeeva I.V., et al. (2018) Modifikacija krahmala dlja uluchsheniya svojstv bioplastikov [Starch modification to improve the properties of bioplastics]. Himiya i tehnologii materialov [Chemistry and Materials Technology], 34(2). — P. 150–157. (in Russian)

Chistjakova T.N., et al. (2019) Primenenie bioplastikov v upakovочноy promyshlennosti [Application of bioplastics in the packaging industry]. Upakovka i ekologiya [Packaging and Ecology], 7(4). — P. 12–18. (in Russian)

Jakovleva I.P. (2019) Sravnitel'nyj analiz metodov proizvodstva bioplastikov na osnovе krahmala [Comparative analysis of methods for producing starch-based bioplastics]. Zhurnal tehnologii i ekologii [Journal of Technology and Ecology], 25(1). — P. 74–80. (in Russian)

Zhumagulov B.K., & Abilov Zh. A. (2020) Biopolimerler zhane olardyn qoldanylyu [Biopolymers and their applications]. Алматы: Qazaq universiteti. (in Kazakh)

Gómez C., & Martínez A. (2021) Development and characterization of starch-based bioplastics for packaging applications. Sustainable Materials and Technologies, 107. (in English)

Kumar P., & Soni, P. (2018) The potential of starch-based biodegradable plastics: A review. *Journal of Polymer Research*, 25(4). — P. 67–80. (in English)

Müller C.E., & Fischer P. (2020) Starch-based bioplastics: Environmental and economic considerations. *Environmental Science and Technology*, 54(10). — P. 6101–6111. (in English)

Ríos M., & Martín R. (2019) Biodegradable plastics from starch: Preparation, properties, and applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 27. — P. 392–408. (in English)

Santos F.L., & Silva E.G. (2020) Starch-based bioplastics: A review of the production methods and properties. *Polymer Reviews*, 60(3). — P. 276–296. (in English)

Smith J.A., & Williams R. (2018) Bioplastic production from starch-based materials: Synthesis, properties, and applications. *Journal of Biopolymer Science*, 56(1). — P. 45–58. (in English)

Zhao L., & Yang W. (2022) Advances in starch-based biodegradable plastics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 148. — P. 1–19. (in English)

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.300>

MPFTA 31.15.28

ӨОЖ 546.431:621.382

© G.D. Jetpisbayeva^{1*}, B.K. Massalimova², V.A. Sadykov³, A. Darmenbayeva¹,
G.B. Aubakirova², 2025.

¹Taraz University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan;

²North Kazakhstan University named after M. Kozybayev, Petropavlovsk, Kazakhstan;

³Institute of Catalysis named after. G.K. Boreskov, Novosibirsk, Russian Federation.

E-mail: gulim_86@mail.ru

THE INFLUENCE OF PRODUCTION METHODS ON THE SELECTIVITY AND STABILITY OF Co-CONTAINING CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

Jetpisbayeva G.D. — Senior Lecturer at the Department of Chemistry and Chemical Technology of Taraz University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: gulim_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9417-3775>;

Massalimova B.K. — Professor at the Department of Chemistry and Chemical Technology, M. Kozybayev North Kazakhstan University, Petropavlovsk, Kazakhstan,

E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmassalimova@ku.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

Sadykov V.A. — Professor of Institute of Catalysis named after. G.K. Boreskov, Novosibirsk, Russian Federation,

E-mail: sadykov@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2404-0325>;

Darmenbayeva A. — PhD in Chemistry, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Taraz University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: maral88.ad@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2974-0398>;

Aubakirova G.B. — Candidate of Chemical Sciences, Honorary Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technologies, M. Kozybayev North Kazakhstan University, Petropavlovsk, Kazakhstan,

E-mail: gbaubakirova@ku.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-6612-663X>.

Abstract. Currently, a significant part of the world's primary energy demand is met by fossil fuels, which creates serious environmental problems and leads to the depletion of oil reserves. As a result, there is a growing interest in the development of clean fuel production from renewable sources. Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is the main stage of synthetic fuel production based on synthesis gas, which is obtained from coal, biomass or natural gas. The process occurs in various types of reactors with the participation of heterogeneous catalysts. Cobalt and iron are often used to prepare Fischer-Tropsch synthesis catalysts. Cobalt catalysts exhibit high activity, stability and low reactivity with respect to side reactions. Ruthenium catalysts are known for their high stability and low deactivation rate, but their application is limited by their high cost and the need for high pressure in the reactor. Therefore, one of the issues of interest

to researchers is the creation and study of catalyst models based on the production of alcohols from synthesis gas. The paper considers the influence of the support type on the selectivity and stability of the Co-based catalyst model based on the Fischer-Tropsch synthesis towards alcohols. The catalyst samples were synthesized in the presence of hard and soft templates. The samples synthesized in the presence of the soft template of ethylene glycol with different La and Co ratios were conventionally designated as LCO-1, LCO-2, and the third sample obtained in the presence of the hard template of silica gel KIT-6 was designated as LCO/KIT-6. Their properties were analyzed using X-ray diffraction, BET and transmission electron microscopy, and their selectivity towards alcohols and reaction stability were studied. The results of the studies showed that the selectivity of formation and stability of the synthesized catalyst samples depend not only on the synthesis method but also on the template samples.

Key words: catalyst, hard template, soft template, selectivity, KIT-6

© Г.Д. Джетписбаева^{1*}, Б.К. Масалимова², В.А. Садыков³, А. Дарменбаева¹,
Г.Б. Аубакирова², 2025.

¹М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан;

²М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті,
Петропавл, Қазақстан;

³ Г.К. Боресков атындағы катализ институты, Новосибирск, Ресей Федерациясы.
E-mail: gulim_86@mail.ru

ФИШЕР-ТРОПСШ СИНТЕЗИНІҢ Со-ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ТАЛҒАМДЫЛЫҒЫ МЕН ТҰРАҚТЫЛЫҒЫНА ДАЙЫНДАУ ӘДІСТЕРІНІҢ ӘСЕРІ

Джетписбаева Г.Д. — М.Х. Дулати атындағы Тараз университетінің «Химия және химиялық технология» кафедрасының аға оқытушысы, Тараз, Қазақстан,
E-mail: gulim_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9417-3775>;

Масалимова Б.К. — М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университетінің «Химия және химиялық технология» кафедрасының профессоры, Петропавл, Қазақстан,
E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

Садыков В.А. — Г.К. Боресков атындағы Катализ институтының профессоры, Новосибирск, Ресей,
E-mail: sadykov@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2404-0325>;

Дарменбаева А. — химия мамандығы бойынша PhD, М.Х. Дулати атындағы Тараз университетінің «Химия және химиялық технология» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Тараз, Қазақстан,
E-mail: maral88.ad@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2974-0398>;

Аубакирова Г.Б. — химия ғылымдарының кандидаты, М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті «Химия және химиялық технология» кафедрасының құрметті профессоры, Петропавл, Қазақстан,
E-mail: gbaubakirova@ku.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-6612-663X>.

Аннотация. Қазіргі уақытта дүниежүзінің біріншілік энергияға деген сұранысының едәуір бөлігі күрделі экологиялық проблемаларды тудыратын және мұнай қорының сарқылуына әкелетін қазбалы отындар есебінен

қанағаттандырылып отыр. Нәтижесінде жаңартылатын көздерден таза отын өндірісін дамытуға қызығушылық артуда. Фишер-Тропш синтезі (ФТС) көмірден, биомассадан немесе табиғи газдан алынатын синтездік газ негізінде синтетикалық отын алудың негізгі кезеңі болып табылады. Процесс әртүрлі типтегі реакторларда гетерогенді катализаторлардың қатысуымен жүреді. Фишер-Тропш синтезі катализаторларын дайындау үшін көбінесе кобальт пен темір қолданылады. Кобальт катализаторлары жоғары белсенділік, тұрақтылық көрсетеді, жанама реакцияларға қатысты белсенділігі төмен. Рутений катализаторлары өзінің жоғары тұрақтылығымен және төмен дезактивация жылдамдығымен белгілі, бірақ оны пайдалану жоғары құнымен және реактордың жоғары қысымының қажеттілігімен шектеледі. Сол себепті зерттеушілердің қызығушылығын тудырып отырған мәселелердің бірі синтез газдан спирттерді алуға негізделген катализатор үлгілерін құру және қасиеттерін зерттеу. Жұмыста Фишер-Тропш синтезіне негізделген Со-құрамды катализатор үлгісінің спирттерге талғамдылығы мен тұрақтылығына тасымалдағыш типінің әсері қарастырылған. Катализатор үлгілері қатты және жұмсақ темплаттар қатысында синтезделген. Жұмсақ темплат этиленгликольдің қатысында La мен Со әр түрлі ара қатынасында синтезделіп алынған үлгілер шартты түрде LCO-1, LCO-2 және қатты темплат кремний оксидті КІТ-6 қатысында алынған үшінші үлгі LCO/КІТ-6 деп белгіленді. Олардың қасиеттері РФТ, БЭТ, ПЭМ әдістері арқылы талданып, олардың спирттерге талғамдылығы мен реакциялық тұрақтылығы зерттелген. Зерттеу жұмысының нәтижелері, синтезделіп алынған катализатор үлгілерінің өнімдерге талғамдылығы мен тұрақтылығына оларды синтездеу жолымен қатар, темплат үлгілеріне де байланысты екендігін көрсетті.

Түйін сөздер: катализатор, қатты темплат, жұмсақ темплат, талғамдылық, КІТ-6

© Г.Д. Джетписбаева^{1*}, Б.К. Масалимова², В.А. Садыков³, А. Дарменбаева¹,
Г.Б. Аубакирова², 2025.

¹Таразский университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

²Северо-Казахстанский университет имени М. Козыбаева,
Петропавловск, Казахстан;

³Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия.
E-mail: gulim_86@mail.ru

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ Со-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Джетписбаева Г.Д. — старший преподаватель кафедры химии и химической технологии Таразского университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,

E-mail: gulim_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9417-3775>;

Масалимова Б.К. — профессор кафедры «Химии и химической технологии» Северо-Казахстанского университета имени М. Козыбаева, Петропавл, Қазақстан,

E-mail: massalimova15@mail.ru, bkmasalimova@ku.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0135-9712>;

Садыков В.А. — профессор Института катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Российская Федерация,

E-mail: sadykov@catalysis.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2404-0325>;

Дарменбаева А. — PhD по химии, ассоциированный профессор кафедры химии и химической технологии Таразского университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,

E-mail: maral88.ad@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2974-0398>;

Аубакирова Г.Б. — кандидат химических наук, почетный профессор кафедры химии и химических технологий Северо-Казахстанского университета имени М. Козыбаева, Петропавловск, Казахстан,

E-mail: gbaubakirova@ku.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-6612-663X>.

Аннотация. В настоящее время значительная часть мирового спроса на первичную энергию удовлетворяется за счет ископаемого топлива, что создает серьезные экологические проблемы и приводит к истощению запасов нефти. В результате растет интерес к развитию производства чистого топлива из возобновляемых источников. Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является основным этапом производства синтетического топлива на основе синтез-газа, который получают из угля, биомассы или природного газа. Процесс происходит в реакторах различных типов с участием гетерогенных катализаторов. Кобальт и железо часто используются для приготовления катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Кобальтовые катализаторы проявляют высокую активность, стабильность и низкую реакционную способность по отношению к побочным реакциям. Рутениевые катализаторы известны своей высокой стабильностью и низкой скоростью дезактивации, однако их применение ограничено их высокой стоимостью и необходимостью высокого давления в реакторе. Поэтому одним из вопросов, представляющих интерес для исследователей, является создание и исследование моделей катализаторов на основе получения спиртов из синтез-газа. В работе рассматривается влияние типа носителя на селективность и стабильность модели катализатора на основе Co, основанной на синтезе Фишера-Тропша, по отношению к спиртам. Образцы катализаторов синтезировались в присутствии твердых и мягких темплатов. Образцы, синтезированные в присутствии мягкого темплата этиленгликоля с различным соотношением La и Co, были условно обозначены как LCO-1, LCO-2, а третий образец, полученный в присутствии жесткого темплата силикагеля КИТ-6, был обозначен как LCO/КИТ-6. Их свойства были проанализированы с использованием методов рентгеновской дифракции, БЭТ и просвечивающей электронной микроскопии, а также изучены их селективность к спиртам и стабильность реакции. Результаты исследований показали, что селективность образования и стабильность синтезированных образцов катализаторов зависят не только от метода синтеза, но и от образцов-темплатов.

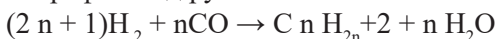
Ключевые слова: катализатор, жесткий темплат, мягкий темплат, селективность, КИТ-6

Кіріспе. Мұнай қорының жаһандық сарқылуы маңызды мұнай-химия және отын өндіру үшін баламалы шикізатты іздеудің өзекті қажеттілігін тудырады (Yakovenko et. al., 2020; Martinelli M. et al., 2020). Синтетикалық көмірсутектерді

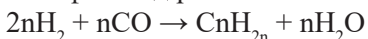
өндірудің ең кең таралған өнеркәсіптік әдісі Фишер-Тропш синтезі (ФТС) болып табылады. Фишер-Тропш синтезі – мұнай ресурстарынан алынатын синтез газды құнды химиялық заттарға немесе отынға айналдырудың перспективалы технологиясы (ten Have et.al., 2021). Синтез өнімдері күкірт пен ауыр металдың төмен мөлшерімен сипатталады және қазба мұнай туындыларынан айырмашылығы экологиялық таза (Semenzova et.al., 2020).

ФТС процесі көптеген күрделі реакцияларды қамтиды. Төменде ықтимал реакциялар берілген:

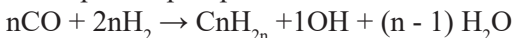
•Парафин өндіру:



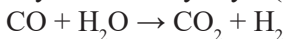
•Олефин өндірісі:



•Жоғары спирттердің синтезі:



•Су газының ауысуы (WGS) реакциясы:



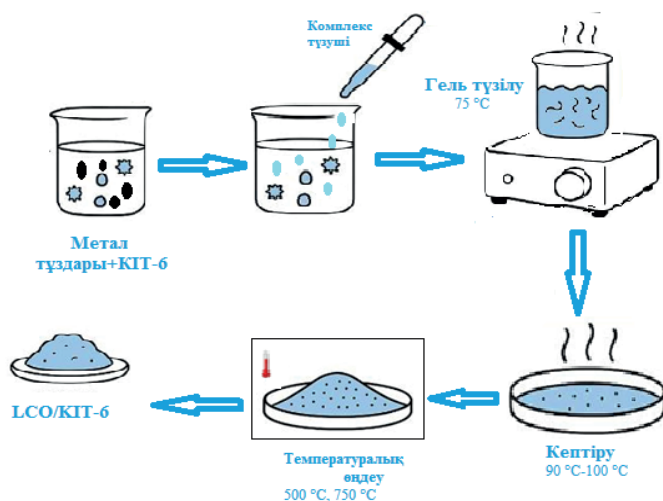
ФТС негізгі көмірсутек өнімдерін газ тәрізді көмірсутектер (C1 ~ C4), бензин (C5 ~ C11), дизельді дистилляттар (C12 ~ C20) (Yanping et.al., 2021, Kazuhiro et.al., 2024) және ауыр парафинді көмірсутектер (ауыр мұнай және балауыз) (> C20) деп бөлуге болады. Кәдімгі отын өндірісінен басқа, қосымша құнды қосылыстардың (мысалы, жеңіл олефиндер, ұзын тізбекті оксигенаттар және қатты балауыз) шығымдылығын арттыруға айтарлықтай күш салынды. Дегенмен, ФТС өнімдері әдетте Андерсон-Шульц-Флори (ASF) таралу теңдеуіне сәйкес келеді, бұл C5+ көмірсутектер мен төменгі олефиндер сияқты мақсатты өнімдердің нашар талғамдылығын білдіреді (Albuquerque et.al., 2019). Осылайша, зерттеушілер әртүрлі ФТС катализаторларының дамуы мен синтезіне көбірек көңіл бөлуде, олар: метанның және басқа жанама өнімдердің түзілуін тежей алады; мақсатты көмірсутектерді іріктеп синтездеу; каталитикалық түрлендіру тиімділігін арттыру; катализатордың дезактивациясын болдырмайды (Suo et al., 2022).

Металдық кобальт, рутений және темір Фишер-Тропш синтезінің негізгі катализаторлары болып табылады (Martinelli et al., 2020.; Mazurova et al., 2023). Кобальт негізіндегі катализаторлар су буының конверсиясы реакциясындағы белсенділігінің төмендігінің және жоғары каталитикалық белсенділіктің сонымен қатар тұрақтылықтың артықшылығына ие, ал кобальттың кристаллит өлшемі ФТС үшін каталитикалық белсенділікке және талғамдылыққа үлкен әсер етуі мүмкін (Qingpeng Cheng et. al., 2018; Wolf et.al., 2021).

Материалдар мен әдістер. Бұл жұмыста Фишер-Тропш синтезінде қолданылатын Со-құрамды катализатор үлгілерінің (LCO-1, LCO-2, LCO/KIT-6) өнімдерге талғамдылығы мен тұрақтылығына синтездеу әдістерінің әсері зерттелді. Катализатор үлгілері екі әдіспен синтезделді, соның ішінде шартты түрде LCO-1, LCO-2 деп белгіленген екі үлгісі жұмсақ темплат этиленгликольдің қатысында бірге тұндыру әдісімен синтезделді, ал үшінші үлгі LCO/KIT-6 қатты темплат мезокеукті кремний оксидті KIT-6 темплатының қатысында

алынды. Перовскит құрылымды күрделі оксид - $\text{LaCoO}_3/\text{KIT-6}$ әрі қарай шартты түрде $\text{LCO}/\text{KIT-6}$ деп белгіленетін үлгі цитрат әдісімен дайындалды. $\text{LCO}/\text{KIT-6}$ катализаторын дайындау екі сатымен жүргізілді. Бірінші сатыда мезокеуекті кремний оксидті KIT-6 тасымалдағышы дайындалды. Әдебиеттер дерек көздері бойынша (Nair et.al., 2012) мезокеуекті кремний оксидті KIT-6 тасымалдағышы дамыған меншікті беттік ауданға ие. Оның қолданылуы, бір жағынан, LaCoO_3 -ты цитрат әдісімен алу кезінде түзілуші перовскиттің бетінің ауданын едәуір ұлғайтуға мүмкіндік береді. Екінші жағынан, лимон қышқылын қолдану және соның салдарынан синтез жағдайында қышқылдық орта түзілуі, үлгінің пайда болу жағдайына SiO_2 -нің химиялық қатысуын болдырмайды.

Мезопоралы кремний оксидті тасымалдағышын (KIT-6) синтездеу (Nair et.al., 2012) әдебиеттегі әдіске сәйкес жүзеге асырылды. Өлшенділерді есептеу үшін қосылыстар келесідей қатынаста алынды: Тетраэтоксисилан (TEOS) / Pluronic P123 (P123) / HCl / H_2O / Бутанол = 1 моль / 0,017 моль / 1,83 моль / 1,95 моль / 1,31 моль. Синтездеу әдісіне сәйкес шыны стақанда 9 г P123 және 17,40 г HCl (35%) 325 г дистильденген суда ерітіліп, ерітінді толығымен біртектес болғанша араластырылды. Содан кейін біртекті қоспаның үстіне 9 г бутанол қосылып, 35°C температурада магнитті араластырғышта 1 сағат бойы араластырылды. Бір сағат уақыт өткеннен кейін шыны стақандағы қоспаның үстіне 19,35 г тетраэтоксисилан қосылды. Бұл кезде жылудың едәуір бөлінуі байқалды. Алынған ерітінді магнитті термоараластырғышта 35°C температурада 24 сағат бойы араластырылды. Соңғы кезеңде қоспа 24 сағат бойы 100°C температурада гидротермиялық өңдеуден өткізілді. Содан кейін алынған тұнба Бюхнер воронкасының көмегімен сүзіліп, бірнеше мәрте этил спиртінің көмегімен жуылып, инфрақызыл шамның астында бір түн кептірілді. Алынған прекурсор 500°C температурада 4 сағат бойы термиялық өңдеуден өтті, күйдіру барысында прекурсордың органикалық компоненттері жойылып, қажетті темплат KIT-6 түзілді (сурет 1).



Сурет1 - $\text{LCO}/\text{KIT-6}$ үлгісін синтездеу сызбасы

Синтездеудің екінші сатысында перовскит LCO/KIT-6 белгілі цитрат әдісімен (Jetpisbayeva et al., 2020) алынды. Синтез лантан мен кобальт нитраттарының бастапқы тұздарының еру сатысында енгізілетін алдын ала дайындалып алынған KIT-6 қатты темплатының қатысында жүргізілді. Ол үшін 300 мл полипропилен стаканында 6 г мезокеуекті кремнеземды темплат KIT-6 60 мл дистилденген суда ерітілді, содан кейін ерітіндінің үстіне 0,03 моль кобальт нитраты ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) мен дәл сондай көлемдегі лантан нитраты ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 60 мл этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) және 23 г лимон қышқылы ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) қосылды. Осыдан кейін суспензия қою гель пайда болғанға дейін магнитті термоараластырғышта 75°C температурада үздіксіз араластырыла отырып баяу буландырылды. Қою гель пайда болғанда полипропилен стакандағы қоспаны магнитті термоараластырғыштан алып, гель 12 сағат бойы 90°C температурада кептіргіш шкафта ұсталды. 12 сағаттан кейін кептірілген үлгі фарфор табақшасында ұнтақталды. Алынған ұнтақ 500°C температурада 3 сағат бойы және одан кейін 750°C температурада 4 сағат бойы біртіндеп күйдірілді. Әрі қарай, KIT-6 бар үлгіні KIT-6 кремнеземінің негізгі бөлігінен айыру мақсатында 500 мл 7% NaOH ерітіндісінде 70°C температурада 15 минут ұсталды. Содан кейін үлгіні сүзіп, 2 л 75°C температурадағы ыстық дистилденген сумен 4 рет қайталай отырып, қағаз сүзгінің көмегімен мұқият жуылды, келесі кезекте үлгі инфрақызыл шамның астында 90°C температурада 24 сағат кептірілді.

Келесі екі үлгі LCO-1, LCO-2 (Jetpisbayeva et al., 2020) әдебиетте ұсынылған әдіс бойынша жұмсақ темплат этиленгликольдің қатысында La және Co әр түрлі ара қатынаста алынған. Катализаторлардың сандық элементтік құрамы OPTIMA 4300 DV спектрометрінде PerkinElmer (АҚШ), атомдық эмиссионды спектроскопия (АЭС) әдісі арқылы үлгілерді қышқылдар қоспасында (HCl : H_2SO_4) еріту арқылы талданды. Үлгілердің каталитикалық сынақтары Фишер-Тропш синтез қондырғысында келесі шарттарда жүргізілді: бастапқы жұмыс қоспасының құрамы $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:6:1$ (ішкі стандарт ретінде азот), қоспаның шығыны 1 л/сағ, үлгі салмағы 2 г, фракциясы $0,14 \div 0,25$ мм, температура 240°C , қысым 2 МПа. Зерттелгін үлгілердің меншікті бетінің ауданы Брунауэр-Эмметт-Теллер (БЭТ) әдісімен азоттың адсорбциялық изотермалары бойынша Micrometrics (АҚШ) ASAP-2400 құрылғысында есептелді.

Нәтижелерді талқылау. Элементтік анализ нәтижелері көрсеткендей (1 кесте), күйдірілген сынамалардағы кобальт және лантанның мөлшері теориялық есептегеннен төмен. Катализаторлардың теориялық және эксперименттік құрамы арасындағы айырмашылықты катализаторды дайындау барысындағы шығындармен байланыстыруға болады.

Кесте 1. Катализатор үлгілерінің химиялық құрамы

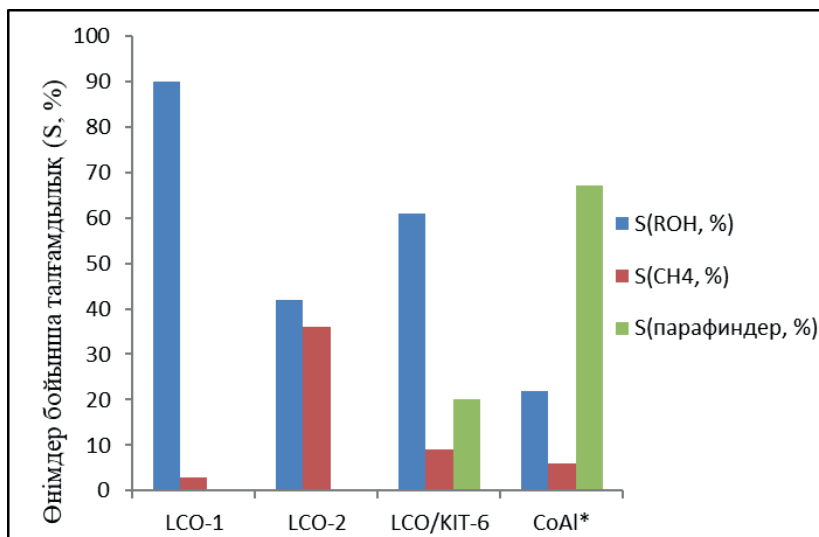
Химиялық құрамы, %	LCO-1	LCO-2	LCO/KIT-6
La	49.5	50	51.9
Co	21.1	28.6	22
Na	0.05	0.06	0.05
Si	-	-	8.1

Катализатор үлгілерінің беттік ауданы Брунауэр-Эммет-Теллер әдісімен анықталып, сипатталды. Зерттеу деректері көрсеткендей, ең үлкен беттік аудан LCO/ KIT-6 үлгісіне тиісті. Күйдірілген каталитикалық жүйенің құрылымдық сипаттамаларынан көрініп тұрғандай (2 кесте), белсенді компонентті тасымалдағышқа отырғызу кеуек диаметрінің 32 % -ға төмендеуіне әкеледі. Қатты темплатты қолдану LaCoO_3 үлгісінің меншікті бетінің ауданын 9,5-тен 220 $\text{м}^2/\text{г}$ дейін арттыруға мүмкіндік берді (Jetpisbayeva et.al., 2024).

Кесте-2. 750 $^{\circ}\text{C}$ температурада күйдірілген катализаторлардың құрылымдық сипаттамалары.

№	Үлгілер	Құрылымдық сипаттамалары		
		$S_{\text{менш.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Кеуектердің орташа диаметрі, нм	Кеуек көлемі, $\text{см}^3/\text{г}$
1	LCO-1	9,5	37	0,08
2	LCO-2	10	23	0,06
3	LCO/ KIT-6	220	12	0,03

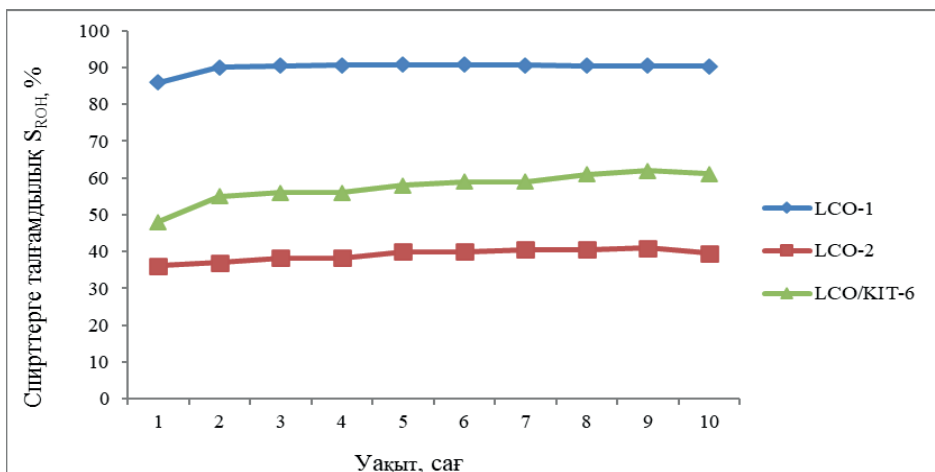
240 $^{\circ}\text{C}$ температурада каталитикалық сынақтардың нәтижелері бойынша ұсынылған LaCoO_3 үлгілері ұқсас каталитикалық қасиеттерге ие болды. Сонымен қатар LaCoO_3 үлгілерінің каталитикалық қасиеттері CoAl патенттеліп алынған үлгісімен салыстырыла отырып зерттелді. Құрамында лантаны бар перовскит құрылымды күрделі оксидтерді қолдану каталитикалық қасиеттерге әсері спирттерге талғамдылығының едәуір өсуіне әкеледі. LCO-2 үлгісінің каталитикалық қасиеттері қалған үлгілерге қарағанда жеңіл көмірсутектерге жоғары талғамдылығымен ерекшеленеді. Бұл осы үлгідегі металл кобальт бөлшектерінің күйінің айырмашылығымен байланысты болуы мүмкін. LCO-2 үлгісінің синтезі кезінде, әдебиет дерек көздері бойынша, лантанға қатысты кобальттың артық мөлшерінің алынуымен түсіндіруге болады, бұл кезде Co_3O_4 фазасының қоспасының пайда болуына әкелді. Мүмкін, осы фазаның тотықсыздануы нәтижесінде алынған кобальт бөлшектері құрамында лантаны бар оксидті тасымалдағышпен жабындалмайды, бұл қажетсіз жеңіл көмірсутектердің көп түзілуімен қатар, үлгінің спирттерге қатысты талғамдылығының төмендеуіне әкеледі. LCO-1 және LCO/KIT-6-да түзілген көмірсутектердің мөлшері аз, демек, су мөлшері қалған екі сынамаға қарағанда айтарлықтай аз. LCO-1 және LCO/KIT-6 үлгілерін салыстыру көрсеткендей, LCO/KIT-6, меншікті бетінің ауданы үлкен болуына байланысты, әлдеқайда белсенді екенін диаграммадан көруге болады. LCO/KIT-6 үлгісінде спирттерге жалпы талғамдылықтың LCO-1 үлгісіне қарағанда шамалы төмен болуына қарамастан, құнды жоғары спирттердің шығымы айтарлықтай жоғары. Бұл синтез газын спирттерге айналдыру процесінде LCO/KIT-6 үлгісінің өте тиімді екенін көрсетеді және де мотор отынын өндіру үшін перспективалы екенін дәлелдейді. LCO-1 үлгісінде спирттерге талғамдылық 90 пайызды құрады. Құрамы жағынан өте ұқсас LCO-2 үлгісінде керісінше спирттерге талғамдылық LCO-1 үлгісіне қарағанда екі есеге төмен. Патенттеліп алынған салыстыру үлгісі CoAl* каталитикалық сынақ кезінде спирттердің шығымы 72 пайыздан аспаған.



Сурет 2 - Катализатор үлгілерінің 240°C температурада, өнімдер бойынша талғамдылығы (S,%)

Катализаторлардың тұрақтылығы және талғамдылығы жайлы ақпаратты, катализатор үлгілерін тұрақты температурада ұзақ мерзімді сынау тәжірибелерінің зерттеулері негізінде алуға болады. Берілген 3- суретте стандартты реакциялық қоспада ($\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:6:1$), 240 °C температурада 10 сағат бойы үлгілерде синтез газ айналымы және реакция өнімдерінің талғамдылығының тұрақтылық зерттеулерінің нәтижелері көрсетілген.

Зерттеу нәтижелері катализатор үлгілерінің спирттерге талғамдылығының 10 сағат бойы жоғалтпайтынын көрсетті (3-сурет).



Сурет 3— Синтез-газдан спирттерді алу реакциясында LCO-1, LCO-2, LCO/KIT-6 катализаторлары қатысында өнім талғамдылығының тұрақтылығы (240 °C, атм. қысым 2МПа, $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$)

Қорытынды. Зерттеулер көрсеткендей мезокеуекті кремний оксидті қатты темплагты енгізу, катализатор бетінің ауданын жоғарылатып қана қоймай, оның белсенділігін арттырады. Спирттерге ең жоғарғы талғамдылық LCO-1 жұмсақ темплат этиленгликольдің қатысында алынған катализатор үлгісінде көрінеді. Барлық үлгілер синтез-газдан спирттерді алу реакциясында 10 сағат бойы өнім талғамдылығының тұрақтылығын көрсетті.

Әдебиеттер

- Albuquerque J.S., Costa F.O., Barbosa B.V. (2019) Fischer–Tropsch synthesis: analysis of products by Anderson–Schulz–Flory distribution using promoted cobalt catalyst. *Catalysis letters*. –149. — P. 831-839.
- Jetpisbayeva G.D. Dokuchits E.V., Tafilevich A.N., Minyukova T.P., Massalimova B.K. (2020) LaCoO₃ perovskite-type catalysts in syngas conversion. *Open Chemistry*. 18(1). — P. 482-487.
- Джетписбаева Г.Д., Масалимова Б.К., Садыков В.А. (2024) Трансмиссиялық электронды микроскопияның көмегімен перовскит тәрізді күрделі оксидтерді зерттеу. Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының жаңалықтары. Химия және технология сериясы. 2(459). — Б. 62–69. <https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.222>
- Mazurova K. Miyassarova A., Eliseev O., Stytsenko V., Glotov A., Stavitskaya A. (2023) Fischer–Tropsch synthesis catalysts for selective production of diesel fraction. *Catalysts*. 13(8):1215. <https://doi.org/10.3390/catal13081215>
- Nair M.M., Kleitz F., Kaliaguine S. (2012) Kinetics of methanol oxidation over mesoporous perovskite catalysts. *ChemCatChem* 4(3):387-394. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100356>
- Martinelli M., Gnanamani M.K., LeViness S., Jacobs G. Shafer W.D. (2020) An overview of Fischer–Tropsch Synthesis: XTL processes, catalysts and reactors. *Applied Catalysis A: General*. 608:117740. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117740>
- Семенова А.В., Полякова М.С., Пятиконова В.В. (2022) Параметры активной поверхности катализаторов под влиянием промотирующих добавок. Научная статья года. — С.8-10.
- Suo Y., Yao Y., Zhang Y., Xing S., Yuan Z.Y. (2022) Recent advances in cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 115. — P. 92-119. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.026>
- Pan X., Jiao F., Miao D., Bao X. (2021) Oxide–zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond Fischer–Tropsch synthesis. *Chemical Reviews*. 121(11):6588-6609. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01012>
- Qingpeng Cheng, Ye Tian, Shuaishuai Lyu, Na Zhao, Kui Ma, Tong Ding, Zheng Jiang, Lihua Wang, Jing Zhang, Lirong Zheng, Fei Gao, Lin Dong, Noritatsu Tsubaki, Xingang Li. (2018) Confined small-sized cobalt catalysts stimulate carbon-chain growth reversely by modifying ASF law of Fischer–Tropsch synthesis. *Nature communications*. 9
- ten Have I.C., Weckhuysen B.M. (2021) The active phase in cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis. *Chem Catalysis*. 1(2):339-363.
- Wolf M., Fischer N., Claeys M. (2021) Formation of metal-support compounds in cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis: A review. *Chem Catalysis*. 1(5):1014-1041.
- Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Сулима С.И., Нарочный Г.Б., Митченко С.А., Зубков И.Н., Савостьянов А.П. (2022) Нанесенные и полифункциональные гибридные кобальтовые катализаторы для селективного синтеза Фишера – Тропша (обзор). *Катализ в промышленности*, 22(3):5-20. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-3-5-20>
- Yanping Chen, Jiatong Wei, Melis S. Duyar, Vitaly V. Ordonsky, Andrei Y. Khodakov and Jian Liu (2021) Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Royal society of chemistry*, 50:2337-2366 <https://doi.org/10.1039/D0CS00905A>.
- Kazuhiro K, Toshiaki I, Hiroshi M. (2024) Production of Hydrocarbons in Fischer–Tropsch Synthesis (FTS) with Cobalt-based Catalyst (II): Effect of Promotor, Different Preparation Method of Catalyst, and FTS Temperature on Primary Kerosene Yield and Carbon Mass Balance. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 103(7). — P.54-62 <https://doi.org/10.3775/jie.103.54>.

References

- Albuquerque J.S., Costa F.O., Barbosa B.V. (2019) Fischer–Tropsch synthesis: analysis of products by Anderson–Schulz–Flory distribution using promoted cobalt catalyst. *Catalysis letters*. –149. — P. 831-839. (in Eng.).
- Jetpisbayeva G.D. Dokuchits E.V., Tafilevich A.N., Minyukova T.P., Massalimova B.K. (2020). LaCoO₃ perovskite-type catalysts in syngas conversion. *Open Chemistry*. 18(1). — P. 482-487. (in Eng.).
- Jetpisbayeva G.D., Massalimova B.K., Sadykov V.A., (2024). Transmissiyalyk elektronny mikroskopiyanyñ kömegimen perovskit türizdi kyrdeli oksidterdi zertteu [Studying complex oxides of the perovskite type by the method of flashed electron microscopy]. *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology*. 2(459). — P.62–69. <https://doi.org/10.32014/2024.2518-1491.222> (in Kaz)
- Mazurova K. Miyassarova A., Eliseev O., Stytsenko V., Glotov A., Stavitskaya A. (2023). Fischer–Tropsch synthesis catalysts for selective production of diesel fraction. *Catalysts*. 13(8):1215. <https://doi.org/10.3390/catal13081215> (in Eng.).
- Nair M.M., Kleitz F., Kaliaguine S. (2012) Kinetics of methanol oxidation over mesoporous perovskite catalysts. *ChemCatChem* 4(3):387-394. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100356> (in Eng.).
- Martinelli M., Gnanamani M.K, LeViness S., Jacobs G. Shafer W.D. (2020) An overview of Fischer–Tropsch Synthesis: XTL processes, catalysts and reactors. *Applied Catalysis A: General*. 608:117740. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117740> (in Eng.).
- Semenova A.V., Polyakova M.S., Pyatikonova V.V. (2022) Transmissiyalyk elektronny mikroskopiyanyñ kömegimen perovskit türizdi kyrdeli oksidterdi zertteu [Parameters of the active surface of catalysts under the influence of promoting additives]. *Scientific article of the year*. — P. 8-10. (In Russ.)
- Suo Y., Yao Y., Zhang Y., Xing S., Yuan Z.Y., (2022) Recent advances in cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 115. — P. 92-119. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.026> (in Eng.).
- Pan X., Jiao F., Miao D., Bao X. (2021). Oxide–zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond Fischer–Tropsch synthesis. *Chemical Reviews*. 121(11):6588-6609. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01012> (in Eng.).
- Qingpeng Cheng, Ye Tian, Shuaishuai Lyu, Na Zhao, Kui Ma, Tong Ding, Zheng Jiang, Lihua Wang, Jing Zhang, Lirong Zheng, Fei Gao, Lin Dong, Noritatsu Tsubaki, Xingang Li. (2018) Confined small-sized cobalt catalysts stimulate carbon-chain growth reversely by modifying ASF law of Fischer–Tropsch synthesis. *Nature communications*. 9 (in Eng.).
- ten Have I.C., Weckhuysen B.M. (2021). The active phase in cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis. *Chem Catalysis*. 1(2). — P. 339-363. (in Eng.).
- Wolf M., Fischer N., Claeys M. (2021) Formation of metal-support compounds in cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis: A review. *Chem Catalysis*. 1(5):1014-1041. (in Eng.).
- Yakovenko R.E., Bakun V.G., Sulima S.I., Narochnyi G.B., Mitchenko S.A., Zubkov I.N., Savost'yanov A.P. (2022) Nanesennye i polifunkcional'nye gibridnye kobal'tovye katalizatory dlya selektivnogo sinteza Fishera – Tropsha [Supported and polyfunctional hybrid cobalt catalysts for selective Fischer – Tropsch synthesis] (A review). *Kataliz v promyshlennosti*, 22(3):5-20. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-3-5-20> (In Russ.)
- Yanping Chen, Jiatong Wei, Melis S. Duyar, Vitaly V. Ordonsky, Andrei Y. Khodakov and Jian Liu (2021) Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Royal society of chemistry*, 50:2337-2366 <https://doi.org/10.1039/D0CS00905A>. (in Eng.).
- Kazuhiro K, Toshiki I, Hiroshi M. (2024) Production of Hydrocarbons in Fischer–Tropsch Synthesis (FTS) with Cobalt-based Catalyst (II): Effect of Promotor, Different Preparation Method of Catalyst, and FTS Temperature on Primary Kerosene Yield and Carbon Mass Balance. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 103(7). — P.54-62 <https://doi.org/10.3775/jie.103.54>. (in Eng.).

© **B.K. Kenzhaliyev, A.K. Koizhanova, T.Yu. Surkova, Z.D. Dosymbayeva*, D.M. Yessimova, 2025.**

Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University,
Almaty, Kazakhstan.
E-mail*: zdos@mail.ru

INVESTIGATION OF THE MODES AND PARAMETERS OF GOLD LEACHING FROM MAN-MADE RAW MATERIALS

B.K. Kenzhaliyev — Doctor of Technical Sciences, Professor, General Director-Chairman of the Management Board of the Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,

Email: bagdaulet_k@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1474-8354>;

A.K. Koizhanova — Candidate of technical sciences, head of the laboratory of special methods of hydrometallurgy, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,

Email: a.koizhanova@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9358-3193>;

T.Yu. Surkova — Candidate of technical sciences, a leading researcher of a laboratory of special methods of hydrometallurgy named after B.B. Beisembayev, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,

Email: t.surkova@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8271-125X>;

Z.D. Dossymbayeva — Researcher, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,

Email: z.dossymbayeva@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9144-208X>;

D.M. Yessimova — Researcher, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan,

Email: d.yessimova@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1582-6732>.

Abstract. Extraction of gold from man-made raw materials represented by heavy tailings of sorption leaching requires an integrated approach combining physico-chemical and biotechnological methods. This paper presents the results of research options for the extraction of gold from spent stale tailings of sorption leaching using biooxidation with an adapted culture of *A. ferrooxidans*, an oxidizer - trichloroisocyanuric acid (TCCA), direct cyanidation, flotation and gravity enrichment, as well as reverse coal flotation using kerosene. A detailed analysis of the basic elemental composition was previously carried out. Mineralogical analysis of the samples showed that the stale tailings sample is represented by more complex and diverse phase components. Thus, arsenopyrite, pyrite, quartz, and other compounds are present in significant amounts in the sample. Detailed electron microscopic analysis of accumulations of gold particles in a sample

of stale tails showed the presence of carbon in the spectra, as well as arsenic, sulfur, and iron, which is typical for the sulfide minerals pyrite and arsenopyrite. To extract gold from the stale tailings of sorption leaching, the method of reverse coal flotation using kerosene was chosen. The main task is to remove carbon with minimal loss of gold. The optimal separation of carbon and gold was achieved by adjusting the degree of grinding (60, 75 and 90% grade -0.071 mm). This made it possible to concentrate gold in the flotation tailings, reducing the sorption properties of the pulp and increasing the efficiency of subsequent leaching. Experiments have shown that the best final gold recovery (78.25%) is achieved by reverse tailings flotation with grinding to 60% of the -0.071 mm grade and subsequent oxidative leaching using TCCA. Despite the higher extraction (91.67%) when grinding up to 90% of the -0.071 mm grade, the total extraction from the feedstock turned out to be lower — 62.91%. The coal concentrate obtained during flotation has a high purity and is suitable for reuse in sorption.

Keywords: technogenic raw materials, leaching, oxidation, gold, sorption tailings

© **Б.К. Кенжалиев, А.К. Койжанова, Т.Ю. Суркова, З.Д. Досымбаева*, Д.М. Есимова, 2025.**

Металлургия және кен байыту институты, Сәтбаев университеті,
Алматы, Қазақстан.
E-mail*: zdos@mail.ru

ТЕХНОГЕНДІК ШИКІЗАТТАН АЛТЫНДЫ СІЛТІЛЕУДІҢ РЕЖИМДЕРІ МЕН ПАРАМЕТРІЛЕРІН ЗЕРТТЕУ

Б.К. Кенжалиев — техника ғылымдарының докторы, профессор, Metallургия және кен байыту институты АҚ Бас директоры – Басқарма төрағасы, Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан, Email: bagdaulet_k@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1474-8354>;

А.К. Қойжанова — техникалық ғылымдар кандидаты, зертхана меңгерушісі, Metallургия және кен байыту институты АҚ, Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан, Email: a.koizhanova@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9358-3193>;

Т.Ю. Суркова — техника ғылымдарының кандидаты, Б.Б. Бейсембаев атындағы гидрометаллургияның арнайы әдістері зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, Metallургия және кен байыту институты АҚ, Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан, Email: t.surkova@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8271-125X>;

З.Д. Досымбаева — ғылыми қызметкер, Metallургия және кен байыту институты АҚ, Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан,

Email: z.dossymbayeva@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9144-208X>;

Д.М. Есимова — ғылыми қызметкер, Metallургия және кен байыту институты АҚ, Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан,

Email: yessimova@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1582-6732>.

Аннотация. Техногендік шикізат — сорбциялық шаймалау қалдықтарынан алтын алу физика-химиялық және биотехнологиялық әдістерді біріктіретін кешенді тәсілді қажет етеді. Бұл жұмыста А. ferrooxidans бейімделген дақылымен био тотығуды, тотықтырғышты — трихлоризоцианур қышқылын (ТХЦК), тікелей циандауды, флотациялық және гравитациялық байытуды,

сондай-ақ керосиннің қатысуымен, кері көмір флотациясын қолдана отырып, пайдаланылған сорбциялық шаймалау қалдықтарынан алтын алуды зерттеу нұсқаларының нәтижелері келтірілген. Алдын-ала негізгі элементтік құрамға егжей-тегжейлі талдау жүргізілді. Сынамалардың минералогиялық талдауы көрсеткендей, сорбция қалдықтардың сынамаcы күрделі және әртүрлі фазалық компоненттермен ұсынылған. Сонымен қатар, сынамада айтарлықтай мөлшерде арсенопирит, пирит, кварц және басқа қосылыстар бар. Ескі қалдықтардағы жинақталған алтын бөлшектерінің егжей-тегжейлі электронды-микроскопиялық талдауы пирит пен арсенопириттің сульфидті минералдарына тән көміртегі, сондай-ақ мышьяк, күкірт, темір спектрлерін бар екендігін көрсетті. Сорбциялық шаймалау қалдықтарынан алтын алу үшін керосинді қолдана отырып, көмірді кері флотациялау әдісі таңдалды. Негізгі міндет — алтынның аз шығынымен көміртекті кетіру. Көміртек пен алтынды оңтайлы бөлуге ұнтақтау дәрежесін реттеу арқылы қол жеткізілді (60, 75 және 90% класс -0,071 мм). Бұл пульпаның сорбциялық қасиеттерін төменде және кейінгі сілтілеу тиімділігін арттыра отырып алтынды флотация қалдықтарына шоғырландыруға мүмкіндік берді. Тәжірибелер көрсеткендей, ең жақсы алтынның алынуы (78,25 %) қалдықтарды 60 % -0,071 мм сыныпқа дейін ұнтақтау арқылы кері флотациялау кезінде және кейіннен ТХЦҚ қолдану арқылы тотықтыра сілтілеу әдісімен қол жеткізіледі. 90% -0,071 мм — ге дейін ұнтақтау кезінде алтынның жоғары мөлшерде алынуына (91,67%) қарамастан, бастапқы шикізаттан жалпы алтынның алынуы төмен 62,91% болды. Флотация кезінде алынған көмір концентраты жоғары тазалыққа ие және сорбцияда қайта пайдалануға жарамды.

Түйін сөздер: техногенді шикізат, сілтілеу, тотығу, алтын, сорбция қалдықтары

© **Б.К. Кенжалиев, А.К. Койжанова, Т.Ю. Суркова, З.Д. Досымбаева***,
Д.М. Есимова, 2025.

АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University,
Алматы, Казахстан.

E-mail*: zdos@mail.ru, z.dossymbayeva@satbayev.university

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ И ПАРАМЕТРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Б.К. Кенжалиев — доктор технических наук, профессор, генеральный директор АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University, Алматы, Казахстан,

Email: bagdaulet_k@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1474-8354>;

А.К. Койжанова — кандидат технических наук, заведующая лабораторией спецметодов гидрометаллургии, АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University, Алматы, Казахстан,

Email: aigul_koizhan@mail.ru, a.koizhanova@satbayev.university, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9358-3193>;

Т.Ю. Суркова — кандидат технических наук., ведущий научный сотрудник лаборатории спецметодов гидрометаллургии, АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University, Алматы, Казахстан,

Email: t.surkova@satbayev.university, Orcid ID: <https://orcid.org/0000-0001-8271-125X>;

З.Д. Досымбаева — научный сотрудник, АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University, Алматы, Казахстан,

Email: z.dosymbaeva@satbayev.university, Orcid ID: <https://orcid.org/0000-0001-9144-208X>;

Д.М. Есимова — научный сотрудник, АО «Институт металлургии и обогащения», Satbayev University, Алматы, Казахстан,

Email: d.yessimova@satbayev.university, Orcid ID: <https://orcid.org/0000-0002-1582-6732>.

Аннотация. Извлечение золота из техногенного сырья, представленного лежалыми хвостами сорбционного выщелачивания, требует комплексного подхода, сочетающего физико-химические и биотехнологические методы. В настоящей работе приведены результаты вариантов исследований извлечения золота из отработанных лежалых хвостов сорбционного выщелачивания с применением биоокисления адаптированной культурой *A. ferrooxidans*, окислителя - трихлоризоциануровой кислоты (ТХЦК), прямого цианирования, флотационного и гравитационного обогащения, а также обратной угольной флотации с применением керосина. Предварительно проводился подробный анализ основного элементного состава. Минералогический анализ проб показал, что образец лежалых хвостов представлен более сложными и разнообразными фазовыми компонентами. Так, в пробе в значительном количестве присутствуют арсенопирит, пирит, кварц и другие соединения. Детальный электронно-микроскопический анализ скоплений частиц золота в образце лежалых хвостов показал наличие в спектрах углерода, а также мышьяка, серы, железа, что характерно для сульфидных минералов пирита и арсенопирита. Для извлечения золота из лежалых хвостов сорбционного выщелачивания выбран метод обратной угольной флотации с применением керосина. Основная задача — удаление углерода с минимальными потерями золота. Оптимальное разделение углерода и золота достигалось за счёт регулирования степени помола (60, 75 и 90 % класса -0,071 мм). Это позволило сосредоточить золото в хвостах флотации, снижая сорбционные свойства пульпы и повышая эффективность последующего выщелачивания. Эксперименты показали, что наилучшее итоговое извлечение золота (78,25 %) достигается при обратной флотации хвостов с измельчением до 60 % класса -0,071 мм и последующим окислительным выщелачиванием с применением ТХЦК. Несмотря на более высокое извлечение (91,67 %) при помоле до 90 % класса -0,071 мм, общее извлечение от исходного сырья оказалось ниже — 62,91 %. Угольный концентрат, получаемый при флотации, обладает высокой чистотой и пригоден для повторного использования в сорбции.

Ключевые слова: техногенное сырьё, выщелачивание, окисление, золото, хвосты сорбции

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR21882140).

Введение. Современное производство цветных и благородных металлов сопровождается стабильным ростом объёмов горных работ, что приводит к значительным накоплениям вскрышных пород в виде отвалов, а также к расширению старых и образованию новых хвостохранилищ за счет образующихся в промышленном цикле техногенных отходов. В результате формируются техногенные месторождения, содержащие промышленно значимые концентрации полезных компонентов, сопоставимые с бедными рудами, вовлекаемыми в переработку. Полезные компоненты в подобных отходах, включая золото и цветные металлы, как правило, сосредоточены в мелких фракциях и находятся в труднодоступных минеральных формах. Существенную экологическую опасность представляют сульфидные и мышьяксодержащие составляющие этих отходов. Одним из таких типов техногенного сырья являются лежалые хвосты золотообогатительных фабрик (Kenzhaliyev, et.al., 2024).

Извлечение золота из упорного техногенного сырья, где металл связан с сульфидами, покрыт окисными пленками или заключён в кислоторастворимых минералах в тонкодисперсной форме, представляет собой актуальную технологическую задачу. Её решение возможно с применением современных методов доизвлечения металлов и повторного вовлечения отходов в переработку (Kanayev et.al., 2013; Toktar et.al., 2023). В последнее время сырьевая база благородных и цветных металлов претерпевает существенные изменения. Наряду с традиционными сульфидными, окисленными и смешанными рудами в переработку всё активнее вовлекаются месторождения, содержащие значительное количество сланцевых пород. Золотоносные руды, как правило, характеризуются присутствием свободного, преимущественно тонкодисперсного золота, равномерно распределённого в минеральной матрице.

В зависимости от минералогического состава руды и степени дисперсности золота в настоящее время применяются три основные технологические схемы переработки: гравитационное обогащение; флотационное обогащение; выщелачивание с предварительным окислением минерального сырья. В настоящее время основным реагентом, применяемым в гидрометаллургическом извлечении золота, остаётся цианид натрия. Процесс цианирования осуществляется с использованием различных концентраций цианида, определяемых исходным содержанием благородных металлов в сырье. В качестве сопутствующих реагентов часто применяются окислители с различными механизмами действия.

Для интенсификации процесса цианирования используются следующие приёмы: повышение температуры, снижение вязкости раствора, аэрация, а также введение ускоряющих реагентов. В научной литературе накоплен значительный объём данных, посвящённых ускорению цианирования благородных металлов с использованием химических добавок. К основным преимуществам такого подхода относятся высокая технологичность, возможность интеграции в действующий производственный цикл без необходимости его кардинальной перестройки, а также отсутствие потребности в специальном оборудовании и высококвалифицированном персонале. Вместе с тем, одним из недостатков

является потенциальное увеличение экологической нагрузки. Однако этот фактор может быть минимизирован за счёт применения экологически безопасных добавок.

В связи с этим, поиск более доступных, эффективных и экологически приемлемых ускорителей представляет собой актуальное направление в совершенствовании технологии интенсивного цианирования золоторудного сырья (Toktar et.al., 2022). Применение окислителей в процессе выщелачивания золота преследует различные цели и реализуется посредством разнообразных подходов, отличающихся по механизму действия. В одних случаях окислительный реагент выступает в роли катализатора основного процесса цианирования, усиливая скорость и полноту растворения золота. В других – его основная функция заключается во вскрытии золотовмещающих минералов для повышения доступности металла. Дополнительно, окислители могут использоваться для предварительной очистки минерального сырья от вредных примесей и сопутствующих элементов, мешающих эффективному цианированию. Несмотря на сохраняющееся широкое применение цианидных растворов в качестве основного выщелачивающего реагента, на большинстве золотоизвлекательных предприятий, в последние годы ведутся активные исследования, направленные на разработку альтернативных безцианидных методов извлечения благородных металлов (Tanrıverdi et.al., 2005; Ivannikov et.al., 2013). Однако эффективная реализация таких технологий требует учета окислительно-восстановительных потенциалов и других химических характеристик альтернативных реагентов.

Помимо повышения эффективности растворения золота, важной задачей остаётся разложение вмещающих его сульфидных минералов, особенно тех, которые не поддаются извлечению флотационными методами из-за наличия углеродсодержащих примесей. Минералогические особенности техногенного сырья, в частности хвостов сорбционного выщелачивания, также значительно затрудняют применение традиционных методов цианирования. Высокое содержание органического углерода в таких хвостах обуславливает выраженные сорбционные свойства, что требует дополнительной подготовки сырья (Sasaki et.al., 2024; Sakai et.al., 2022; Kenzhaliyev et.al., 2021).

Одним из возможных решений является применение углеродной флотации с использованием керосиновых собирателей, позволяющее перевести углеродсодержащие компоненты в отдельный концентрат (Zhang et.al., 2023; Cheng et.al., 2023; Kromah et.al., 2022; Loukola-Ruskeeniemi et.al., 2023). Получаемые при этом очищенные минеральные хвосты могут быть далее подвергнуты выщелачиванию с предварительным окислением пульпы (Kim et.al., 2024) либо термической обработке (обжигу) (Ma et.al., 2023).

В ряде технологий предусмотрена обработка сульфидных золотовмещающих минералов серной кислотой под высоким давлением с одновременной подачей кислорода (Liu et.al., 2023). Наряду с физико-химическими методами интенсификации разрушения сульфидной матрицы, активное развитие получают биооксидативные технологии (Li et.al., 2024).

Согласно недавнему исследованию 2024 года, эффективность бактериального окисления арсенопирита значительно возрастает при его совместном присутствии с пиритом. При этом было установлено, что биологическое воздействие обеспечивает более экологически безопасное разложение арсенопирита по сравнению с традиционными методами окисления (Zhang et.al., 2024). Экологические риски, связанные с разложением арсенопиритов, требуют особого внимания при выборе окислительных агентов, так как некоторые методы могут приводить к образованию и выбросу токсичных форм мышьяка (Chen et.al., 2022; Martínez-Mendoza, et.al., 2020; Koizhanova et.al., 2020). Таким образом, из представленного краткого обзора видно, что на выбор технологии переработки некондиционного золотосодержащего сырья, особенно при наличии таких примесей как арсенопирит и высоком содержании органического углерода, большую роль играют минералогические и химические особенности техногенного сырья.

Материалы и основные методы. Для проведения исследований по выщелачиванию золота из техногенного упорного сырья и продуктов его обогащения использовали отработанные лежалые хвосты сорбционного выщелачивания. Окисление пробы с помощью трихлоризоциануровой кислоты (ТХЦК) осуществлялось в течение 8 часов, с последующим поднятием pH до уровня 10,5 и цианированием. Бактериальное окисление пульпы лежалых хвостов велось в течение недели культурой *A. Ferrooxidans*. Общее содержание углерода находилось в диапазоне 10-15 %, определялось химическим методом анализа, т.к. рентгенофазовый метод не позволяет обнаруживать спектры элементов с атомным числом меньше 16 (кислород). Подробный анализ основного элементного состава проводился на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре Venus 200 «PANalytical». Результаты рентгенофлуоресцентного анализа проб исходных лежалых хвостов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа проб исходных лежалых хвостов сорбции

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
O	41,041	Mn	0,011
Na	0,875	Fe	11,726
Al	4,983	Co	0,041
Si	19,690	Cu	0,107
P	0,044	Ga	0,006
S	4,220	As	13,534
Cl	0,045	Rb	0,011
K	1,0134	Sr	0,007
Ca	2,222	Zr	0,016
Ti	0,252	Bi	0,036

Минералогический анализ проб осуществлялся под микроскопом марки OLYMPUSBX – 51, в иммерсионных средах и в полированных искусственных

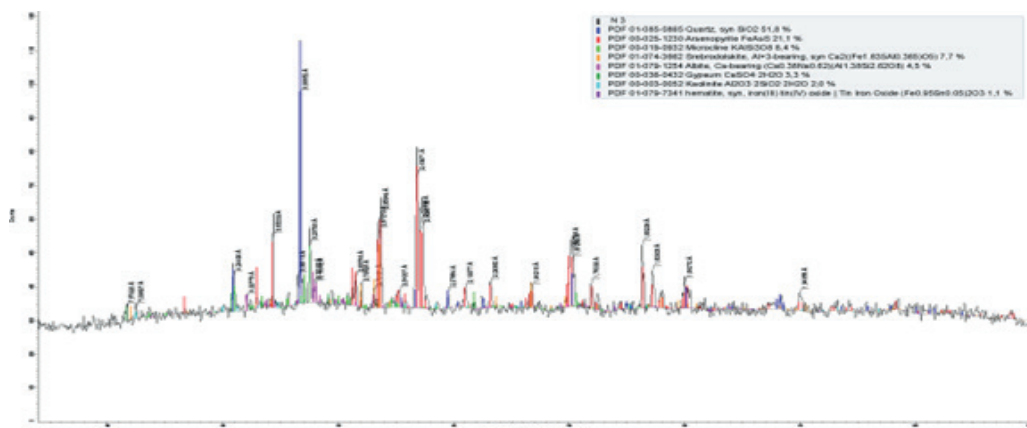
брикетах, изготовленных из изучаемого материала, микроскопом в брикетах в отраженном свете и в иммерсионных препаратах из сыпучего материала проб. В иммерсионных препаратах изучался состав нерудной составляющей пробы и продуктов обогащения, в искусственных полированных аншлифах – брикетах рудные минералы. Съемка минералов с определением их состава, выполнялась при режимах: COMPO, WDS. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) выполнен на приборе JEOL - JXA-8230.

Полученные после выщелачивания продуктивные растворы и твердые остатки анализировались на содержание золота на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП) Optima8000DV и квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой, ICAP-Q «Thermo Fisher Scientific.

Результаты и обсуждение. Лежалые хвосты сорбционного выщелачивания существенно отличается физико-химическими свойствами и минералогическим составом от минерального сырья текущего производства обогатительной фабрики (исходные руды, хвосты флотации и др.). Содержание золота в образцах лежалых хвостов сорбции находится в диапазоне 3,5 – 5,0 г/т. Размер рудных частиц в среднем представлен классом минус 0,071 мм, с наличием окомкования и прессовки некоторых фрагментов. В отличии от проб исходной руды, с преобладающим силикатным составом и незначительными вкраплениями золотомещающих сульфидов, образец лежалых хвостов сорбции представлен более сложными и разнообразными фазовыми компонентами. Так, в пробе в значительном количестве присутствуют арсенопирит, пирит, кварц и другие соединения (Таблица 2). Также характерно высокое содержание углеродсодержащих соединений – уголь, органика и карбонаты.

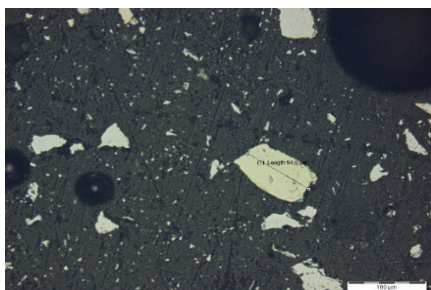
Таблица 2 – Рентгенофазовый анализ проб лежалых хвостов

Название компонента	Формула	S-Q
Кварц	SiO ₂	51,8%
Арсенопирит	FeAsS	21,1%
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	8,4%
Сребродольскит, содержащий Al ⁺³ ,	Ca ₂ ((Fe _{1.635} Al _{0.365})O ₅)	7,7%
Альбит	(Ca _{0.38} Na _{0.62})(Al _{1.38} Si _{2.62} O ₈)	4,5%
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	3,3%
Каолинит	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	2,0%
Гематит, син. оксид железа(III), олова(IV) Оксид железа-олова	(Fe _{0.95} Sn _{0.05}) ₂ O ₃	1,1%



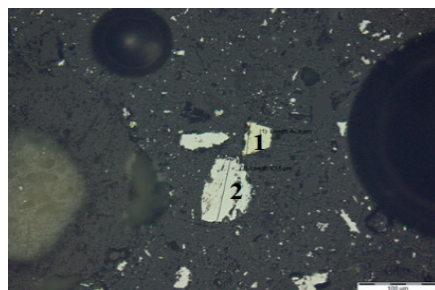
Дифрактограмма пробы исходной пробы хвостов сорбции

В пробе из рудных минералов встречаются пириты и арсенопириты. Пирит (FeS_2) - желтый и изотропный минерал. Наблюдается в основном в виде отдельных зерен ангдральной формы с извилистыми границами. Размер зерен составляет 94,6 мкм (рисунок 1).



а

Пирит, ув. 200



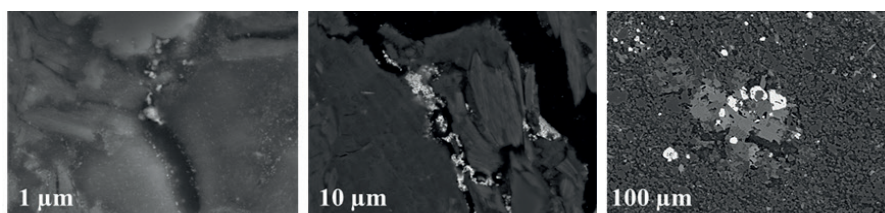
б

Пирит (1) и арсенопириты (2), ув. 200

Рисунок 1 - Минералогический анализ исходной пробы лежалых хвостов

Арсенопирит - белый минерал. Наблюдается в виде свободных зерен ангдральной формы. Размер зерен достигает до 93,5 мкм.

Детальный электронно-микроскопический анализ скоплений частиц золота в образце лежалых хвостов, показал спектры углерода, а также мышьяка, серы, железа, что характерно для сульфидных минералов пирита и арсенопирита (рисунок 2).



Среднее содержание элементов в минеральных частицах, %

C	S	As	O	Ca	Fe	Si	Al	Na	Cu	Au
15.10	14.81	13.43	11.2	8.74	8.32	7.83	5.94	3.53	1.88	9.22

Рисунок 2 - Электронно-микроскопический анализ минеральных золотосодержащих частиц лежалых хвостов сорбции

Первоначальные эксперименты по выщелачиванию золота из хвостов сорбции включали варианты окислительной обработки. С учетом физических свойств данного сырья выщелачивание было возможным только агитационным чановым методом. Окисление пробы с помощью трихлоризоциануровой кислоты (ТХЦК) осуществлялось в течение 8 часов, с последующим поднятием рН до уровня 10,5 и цианированием. Бактериальное окисление пульпы лежалых хвостов велось в течение недели культурой *A. Ferrooxidans*, штаммом, адаптированным к высоким концентрациям содержащих мышьяк соединений, после чего также производилось повышение рН среды до 10,5 и цианирование. В качестве контрольного теста для сравнения выступал вариант простого цианирования без окислительной обработки. Исходное содержание золота в усредненных пробах составляло 4,1 г/т. Масса каждой экспериментальной навески составляла 10 кг. Концентрация цианида натрия в выщелачивающем растворе составляла 0,3 %, соотношение Т:Ж = 1 : 3. Агитационное выщелачивание велось в течение 24 часов.

Полученные после выщелачивания продуктивные растворы и твердые остатки анализировались на содержание золота. На основании полученных результатов производились расчеты баланса и извлечения благородного металла при каждом методе выщелачивания, представленные в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты агитационного выщелачивания пробы лежалых хвостов сорбции

Условия	Исх. Ац, г/т	Кек Ау, г/т	Раствор Ау, мг/л	V, л	Извлечение, %	
					по кеку	по раствору
ЛХ только CN 0,3%	4,1	3,35	0,25	28	18,3	17,1
ЛХ окисление ТХЦК, CN 0,3%	4,1	2,1	0,72	27	48,8	47,4
ЛХ окисление био, CN 0,3%	4,1	1,45	1,05	25	64,6	64,0

В результате максимальное извлечение золота было отмечено при предварительном окислении минеральной пульпы лежалых хвостов сорбции адаптированным бактериальным штаммом *A. Ferrooxidans*. При концентрации золота 1,05 мг/л извлечение составило 64,0 %. Остаточное содержание золота в

отработанном твердом остатке было определено на уровне 1,45 г/т, что также дает схожий показатель извлечения равный 64,6 %. Использование ТХЦК в качестве окислителя позволило извлечь 47,4-48,8 % золота, с учетом его концентрации в растворе равной 0,72 мг/л и остаточном содержании 2,1 г/т в твердом остатке. Простым прямым цианированием удалось извлечь только 17,1-18,3 % золота, при его концентрации в растворе 0,25 г/л и остатке в кеке 3,35 г/т.

Стандартные методы обогащения лежалых хвостов сорбции не способны обеспечить эффективное выделение золота в концентраты. Так, значительное содержание углерода существенно затрудняет извлечение золота в концентрат, а его равномерное распределение в минералах с разной плотностью не дает возможности наработки гравитационных концентратов. Примеры обогащения хвостов сорбции стандартными методами представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Обогащение лежалых хвостов сорбции стандартными методами

Наименование продуктов	Выход, %	Au, г/т	E Au, %
Флотационное обогащение			
Конц	11,62	4,90	13,87
Хвосты	88,38	4,00	86,13
Итого:	100,00	4,10	100,00
Гравитационное обогащение			
Конц	41,91	4,25	43,39
Хвосты	58,09	4,00	56,61
Итого:	100,00	4,10	100,00

С учетом минералогического состава и физико-химических свойств хвостов сорбционного выщелачивания, а также результатов стандартных методов обогащения, был выбран вариант обратной флотации. Данный метод предусматривал оптимальное разделение углерода и золота в процессе угольной флотации с использованием керосина. При этом основной целью было максимально возможное удаление углерода в концентрат, при минимальном переходе золота. В результате накопление золота происходит преимущественно в хвостах обратной угольной флотации, которые в дальнейшем подвергаются выщелачиванию. Удаление углерода из хвостов угольной флотации существенно снизит сорбционные свойства пульпы, что будет способствовать повышению извлечения золота при их выщелачивании.

При проведении обратной угольной флотации было отработано три варианта крупности помола до минус 0,071 мм – 60, 75, 90 %. Результаты обратного флотационного обогащения пробы лежалых хвостов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты обратной угольной флотации пробы лежалых хвостов

Крупность	Продукт	Выход, %	C, %	Au, г/т	Извлечение, %	
					C	Au
60 % - 0,071 мм	Конц	12,08	84,50	1,15	72,29	3,39
	Хвосты	87,92	4,45	4,50	27,71	96,61
	Итого	100,00	14,12	4,10	100,00	100,00

75 % - 0,071 мм	Конц	31,57	37,90	2,54	84,73	19,56
	Хвосты	68,43	3,15	4,82	15,27	80,44
	Итого	100,00	14,12	4,10	100,00	100,00
90 % - 0,071 мм	Конц	39,54	33,05	3,25	92,55	31,37
	Хвосты	60,46	1,74	4,65	7,45	68,63
	Итого	100,00	14,12	4,10	100,00	100,00

В результате экспериментов по обратному флотационному обогащению было выявлено, что с повышением тонины помола возрастает извлечение в концентрат углерода. Однако при этом существенно ухудшается качество угольного концентрата и наблюдается более интенсивное извлечение золота вместе с углем в концентрат, который будет сложно подвергать выщелачиванию стандартными концентрациями цианида. Так, при крупности помола 60 % минус 0,071 мм угольный концентрат при массовом выходе 12,08 % содержит 84,5 % углерода, что дает извлечение 72,29 %. При этом золото, извлекаемое с угольным концентратом, составляет 3,39 % при его содержании 1,15 г/т. Хвосты при данном помоле очищаются от высокого содержания углерода с 14,12 % до 4,45 %. Также, в хвостах обратной флотации остается 96,61 % золота при содержании 4,5 г/т.

Иная картина наблюдается при увеличении тонины помола до 90 % минус 0,071 мм. Общее извлечение углерода повышается на 20 % до 92,55 % по сравнению с грубым помолом. При этом более чем в три раза возрастает массовый выход концентрата до 39,54 %. Угольный концентрат только на 1/3 состоит из углерода. Наблюдается также значительный перенос золота в угольный концентрат – до 31,37 % при содержании 3,25 г/т.

На графиках рисунка 3 представлена зависимость влияния тонины помола на разделение углерода и золота в продуктах обогащения лежалых хвостов методом обратной флотации.

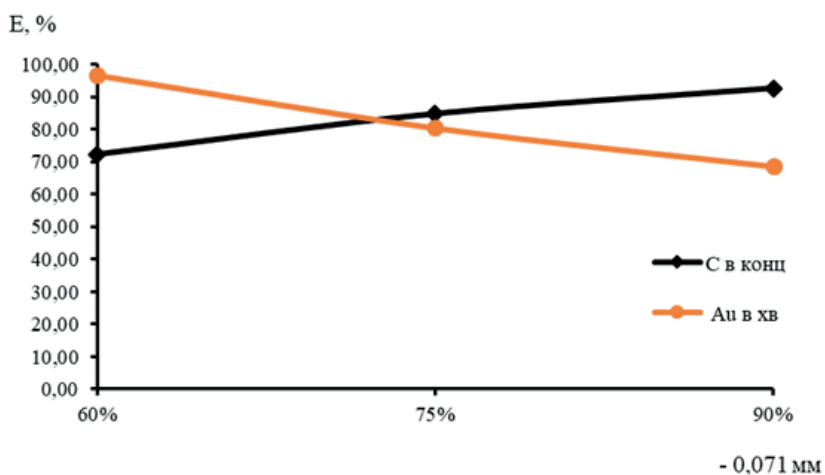


Рисунок 3 – Влияние тонины помола хвостов сорбции на раздельное извлечение углерода и золота при угольной флотации

Как и при помоле 60 % - 0,071 мм, выщелачивание подобного концентрата обычными, не насыщенными цианидными растворами будет затруднительным. Извлечение золота из концентратов с высоким содержанием углерода будет аналогично десорбционным процессам. Поэтому, рассматривать их переработку методом выщелачивания нецелесообразно. Полученные угольные концентраты могут рассматриваться в качестве сырья повторного использования для сорбционных процессов.

Эксперименты по выщелачиванию золота из хвостов обратной угольной флотации включали аналогичные варианты прямого цианирования и предварительного окисления ТХЦК и бактериальным раствором. Испытания проводились на хвостах, полученных при трех вариантах измельчения. При расчете итогового извлечения учитывалось количество золота, потерянного при переносе в угольный концентрат. Выщелачивание велось агитационным методом в течение 24 часов. Результаты всех экспериментальных вариантов выщелачивания хвостов обратной угольной флотации представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты выщелачивания хвостов обратной флотации

Проба	Метод	Au, г/т	Кек Au, г/т	Раствор Au, мг/л	Извлечение, %		E итоговое, %
					по кеку	по раствору	
Хвосты 60 % - 0,070	Только CN 0,3 %	4,5	1,62	1,0	64,00	63,33	61,19
	окисление ТХЦК, CN 0,3%	4,5	0,84	1,35	81,33	81,00	78,25
	окисление био, CN 0,3%	4,5	0,92	1,3	79,56	79,44	76,75
Хвосты 75 % - 0,070	Только CN 0,3 %	4,82	1,35	1,18	71,99	71,00	57,11
	окисление ТХЦК, CN 0,3%	4,82	0,8	1,47	83,40	85,39	68,69
	окисление био, CN 0,3%	4,82	0,82	1,44	82,99	83,65	67,29
Хвосты 90 % - 0,070	Только CN 0,3 %	4,65	0,63	1,42	86,45	87,03	59,73
	окисление ТХЦК, CN 0,3%	4,65	0,4	1,55	91,40	91,67	62,91
	окисление био, CN 0,3%	4,65	0,62	1,5	86,67	87,10	59,77

Проведённые испытания по выщелачиванию показали высокую эффективность извлечения золота из хвостов обратной флотации при степени измельчения до 90 % класса -0,071 мм. Максимальное извлечение золота — 91,67 % — было достигнуто после предварительного окисления с применением ТХЦК, при этом концентрация золота в растворе составила 1,55 мг/л. Однако из-за потерь золота при получении этих хвостов, общее извлечение из исходного сырья составило лишь 62,91 %. В то же время, при помоле до 60 % класса -0,071 мм и использовании ТХЦК, концентрация золота в растворе достигала 1,35 мг/л при извлечении 81,0 %, а сквозное извлечение — 78,25 %.

Таким образом, наиболее эффективной является схема, включающая обратную флотацию хвостов сорбционного выщелачивания с помоллом до 60 % класса -0,071 мм, последующее удаление углерода и окислительное выщелачивание. Получаемый углеродсодержащий концентрат характеризуется высокой чистотой и может быть регенерирован и повторно использован в сорбционных процессах.

Заключение. Техногенное сырье, представленное лежалыми хвостами сорбции, в свою очередь, требует более сложной комбинации режимов и параметров отдельных процессов. Так, предварительное окисление хвостов сорбции бактериальной культурой *A. Ferrooxidans*, адаптированной к высоким содержаниям мышьяка, позволяет извлекать при дальнейшем цианировании 64,0 % золота. Удаление углерода, как фактора снижающего извлечение золота при цианировании, методом угольной флотации позволяет решить данную проблему. В итоге, общее извлечение золота в раствор достигает 78,25 %, а также 3,4 % металла остаются в угольном концентрате, который может повторно использоваться в сорбционных процессах или попутно подаваться на участок десорбции.

Сложный состав лежалых хвостов сорбции не позволяет производить обогащение данного типа сырья стандартными методами. В то же время использование метода обратной угольной флотации обеспечивает выделение из данной техногенной пробы остаточных форм углерода. Хвосты угольной флотации продемонстрировали достаточно высокие показатели извлечения золота в варианте с измельчением до 90 % - 0,071 мм. Так, максимальное извлечение 91,67 % было достигнуто при использовании предварительного окисления ТХЦК, концентрация золота в растворе при этом достигла 1,55 мг/л. Однако с учетом потери части золота в процессе угольной флотации, общее итоговое извлечение золота в раствор от исходного сырья составило 62,91 %. Несмотря на то, что выщелачивание образцов хвостов с крупностью 60 % - 0,071 мм позволяет получить концентрацию золота 1,35 мг/л в растворе при извлечении 81,0 %, сквозное извлечение металла составляет 78,25 % при использовании ТХЦК. Отделяемый в процессе получения данных хвостов угольный концентрат обладает достаточно высокой чистотой по содержанию углерода и может повторно использоваться после регенерации в сорбционных процессах.

Литература

Kenzhaliyev B., Koizhanova A., Atanova O., Magomedov D., & Nurdin H. (2024) Research and development of gold ore processing technology. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*, 329(2). — P. 63–72. <https://doi.org/10.31643/2024/6445.17>

Канаев А.Т., Канаева З.К., Мырзаханова И.А. и др. (2013) Глубокое извлечение золота из хвостов обогащения месторождения Акбакай культурой *Aciditobacillus ferrooxidans* Успехи современного естествознания. 2013. № 6. — С. 115–120.

Toktar G., Magomedov D.R., Koizhanova A.K., Abdylbaev N.N., Bakraeva A.N. (2023) Extraction of gold from low-sulfide gold-bearing ores by beneficiating method using a pressure generator for pulp microaeration *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*. 2023;325(2):62-71. DOI: 10.31643/2023/6445.19

Toktar G., Koizhanova A.K., Magomedov D.R., Abdylbaev N.N., Bakraeva A.N. (2022) Increased recovery of free fine gold in the leaching process. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*. 2022; 322(3): 51-58. DOI: 10.31643/2022/6445.28

Tanrıverdi M., Mordoğan H., İpekoğlu Ü. (2005) Leaching of Ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate March, 2005, *Minerals Engineering* 18(3): DOI: 10.1016/j.mineng.2004.06.012. — P. 363-365

Иванников С.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Братская С.Ю. и Юдаков А.А. (2013) Комплексный подход к извлечению золота из техногенных объектов золотодобычи Дальнего Востока России ВЕСТНИК ОНЗ РАН, ТОМ 5, NZ1001, doi:10.2205/2013NZ000115, 2013

Sasaki K., Suyama I., Takimoto R., Konadu K.T., Ichinose H., Eksteen J. (2024) Complete gold extraction and recovery from double refractory gold ores by thiourea after bio-oxidation (2024) *Hydrometallurgy*, 227, art. no. 106330, DOI: 10.1016/j.hydromet.2024.106330

Sakai R., Mendoza D.M., Konadu K.T., Cindy, Aoki Y., Hirajima T., Ichinose H., Sasaki K. (2022) Laccase-mediator system for enzymatic degradation of carbonaceous matter in the sequential pretreatment of double refractory gold ore from Syama mine, Mali (2022) *Hydrometallurgy*, 212, art. no. 105894, DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105894

Kenzhaliyev B.K., Surkova, T.Yu., Azlan M.N., Yulusov S.B., Sukurov B.M., Yessimova D.M. Black shale ore of Big Karatau is a raw material source of rare and rare earth elements HYDROMETALLURGY Volume 205 DOI:10.1016/j.hydromet.2021.105733

Zhang M., Cheng G., Lu Y., Cao Y., Lau E.V. (2023) Preparation of long-flame coal flotation collector from waste cooking oil (2023) *Minerals Engineering*, 202, art. no. 108296, DOI:10.1016/j.mineng.2023.108296

Cheng G., Li Y., Cao Y., Zhang Z. (2023) A novel method for the desulfurization of medium-high sulfur coking coal (2023) *Fuel*, 335, art. no. 126988, DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126988

Kromah V., Powoe S.B., Khosravi R., Neisiani A.A., Chelgani S.C. (2022) Coarse particle separation by fluidized-bed flotation: A comprehensive review (2022) *Powder Technology*, 409, art. no. 117831, DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117831

Loukola-Ruskeeniemi K., Hyvönen E., Airo M.-L., Lerssi J., Arkimaa H. (2023) Country-wide exploration for graphite- and sulphide-rich black shales with airborne geophysics and petrophysical and geochemical studies (2023) *Journal of Geochemical Exploration*, 244, art. no. 107123, DOI:10.1016/j.gexplo.2022.107123

Kim C.S., Han U.C., Sin H., Hwang S.R., Wang J.M. (2024) Thermodynamic Behavior of Pyrite and Arsenopyrite in Preoxidation for Chlorination Leaching of Refractory Gold Concentrate (2024) *Journal of Chemistry*, 2024, art. no. 2671023, DOI: 10.1155/2024/2671023

Ma L., Liu X., Wang L., Qi J. (2023) Mineral Phase Evolution during Oxidation Roasting Pretreatment of Typical Carlin Gold Ore and Effects on Gold Leaching Efficiency (2023) *Minerals*, 13 (4), art. no. 558, DOI: 10.3390/min13040558

Liu Y., Ng W.S., Chen M. (2023) Acid pressure oxidation leaching of arsenopyrite in the presence of pyrite: Oxygen consumption kinetics (2023) *Minerals Engineering*, 195, art. no. 108025, DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108025

Li J., Tong L., Zhang H., Chen Q., Yang H., Shen L., Zhai Y., Yao R. (2024) Pool bio-oxidation and fitting analysis of low-grade arsenic-containing refractory gold ore (2024) *Green Chemical Engineering*, DOI: 10.1016/j.gce.2024.01.001

Zhang D.-R., Zhang R.-Y., Zhu X.-T., Kong W.-B., Cao C., Zheng L., Pakostova E. (2024) Novel insights into the kinetics and mechanism of arsenopyrite bio-dissolution enhanced by pyrite (2024) *Journal of Hazardous Materials*, 470, art. no. 134193, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.134193

Chen H.-R., Zhang D.-R., Li Q., Nie Z.-Y., Pakostova E. (2022) Release and fate of As mobilized via bio-oxidation of arsenopyrite in acid mine drainage: Importance of As/Fe/S speciation and As(III) immobilization (2022) *Water Research*, 223, art. no. 118957, DOI:10.1016/j.watres.2022.118957

Martínez-Mendoza K.L., Barraza-Burgos J.M., Marriaga-Cabrales N., Machuca-Martínez F., Barajas M., Romero M. (2020) Production and characterization of activated carbon from coal for gold adsorption in cyanide solutions [Producción y caracterización de carbón activado a partir de carbón mineral para la adsorción de oro en soluciones cianuradas] (2020) *Ingeniería e Investigación*, 40 (1). — P. 34 - 44, DOI: 10.15446/ing.investig.v40n1.80126

Koizhanova A. K., Toktar G., Craig E. Banks., Magomedov D. R., Kubaizhanov A.A. (2020) Research

of hydrometallurgical method of leaching gold from flotation tails with using bio-oxidation. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*. — No3 (314), 2020. — P. 28-39. DOI: 10.31643/2020/6445.24

References

Chen H.-R., Zhang D.-R., Li Q., Nie Z.-Y., Pakostova E. (2022) Release and fate of As mobilized via bio-oxidation of arsenopyrite in acid mine drainage: Importance of As/Fe/S speciation and As(III) immobilization *Water Research*, 223, art. no. 118957, DOI:10.1016/j.watres.2022.118957 (in Eng.).

Cheng G., Li Y., Cao Y., Zhang Z. (2023) A novel method for the desulfurization of medium–high sulfur coking coal *Fuel*, 335, art. no. 126988, DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126988 (in Eng.).

Ivannikov S.I., Epov D.G., Krysenko G.F., Medkov M.A., Brattskaya S.YU., Yudakov A.A. (2013) «Kompleksnyy podkhod k dobyche zolota iz tekhnogennykh ob"yektov zolotodobychi Dal'nego Vostoka Rossii» [Integrated approach to gold extraction from man-made gold mining sites in the Russian Far East]. *Vestnik ONZ RAN*, Tom 5, NZ1001, doi:10.2205/2013NZ000115 (in Russian)

Kanayev A.T., Kanayeva Z.K., Myrzakhanova I.A. i dr. (2013) Glubokoye izvlecheniye zolota iz khvostov obogashcheniya mestorozhdeniya Akbakay s pomoshch'yu *Acidithiobacillus ferrooxidans* [Deep gold extraction from Akbakay deposit beneficiation tailings using *Acidithiobacillus ferrooxidans* culture]. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*. № 6. — P. 115–120. https://s.natural-sciences.ru/pdf/2013/2013_06.pdf (in Russian)

Kenzhaliyev, B., Koizhanova, A., Atanova, O., Magomedov, D., & Nurdin, H. (2024). Research and development of gold ore processing technology. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*, 329(2). — P. 63–72. <https://doi.org/10.31643/2024/6445.17> (in Eng.).

Kenzhaliyev B.K., Surkova, T.Yu., Azlan M.N., Yulusov S.B., Sukurov B.M., Yessimova D.M. (2021) Black shale ore of Big Karatau is a raw material source of rare and rare earth elements *HYDROMETALLURGY* Volume 205 DOI10.1016/j.hydromet.2021.105733 (in Eng.).

Kim C.S., Han U.C., Sin H., Hwang S.R., Wang J.M. (2024) Thermodynamic Behavior of Pyrite and Arsenopyrite in Preoxidation for Chlorination Leaching of Refractory Gold Concentrate *Journal of Chemistry*, 2024, art. no. 2671023, DOI: 10.1155/2024/2671023 (in Eng.).

Koizhanova A.K., Toktar G., Craig E. Banks., Magomedov D.R., Kubaizhanov A.A. (2020) Research of hydrometallurgical method of leaching gold from flotation tails with using bio-oxidation. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*. No3 (314), 2020. — P. 28-39. DOI: 10.31643/2020/6445.24 (in Eng.).

Kromah V., Powoe S.B., Khosravi R., Neisiani A.A., Chelgani S.C. (2022) Coarse particle separation by fluidized-bed flotation: A comprehensive review *Powder Technology*, 409, art. no. 117831, DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117831 (in Eng.).

Li J., Tong L., Zhang H., Chen Q., Yang H., Shen L., Zhai Y., Yao R. (2024) Pool bio-oxidation and fitting analysis of low-grade arsenic-containing refractory gold ore *Green Chemical Engineering*, DOI: 10.1016/j.gce.2024.01.001 (in Eng.).

Liu Y., Ng W.S., Chen M. (2023) Acid pressure oxidation leaching of arsenopyrite in the presence of pyrite: Oxygen consumption kinetics *Minerals Engineering*, 195, art. no. 108025, DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108025 (in Eng.).

Loukola-Ruskeeniemi K., Hyvönen E., Airo M.-L., Lerssi J., Arkimaa H. (2023) Country-wide exploration for graphite- and sulphide-rich black shales with airborne geophysics and petrophysical and geochemical studies *Journal of Geochemical Exploration*, 244, art. no. 107123, DOI:10.1016/j.gexplo.2022.107123 (in Eng.).

Ma L., Liu X., Wang L., Qi J. (2023) Mineral Phase Evolution during Oxidation Roasting Pretreatment of Typical Carlin Gold Ore and Effects on Gold Leaching Efficiency *Minerals*, 13 (4), art. no. 558, DOI: 10.3390/min13040558 (in Eng.).

Martínez-Mendoza K.L., Barraza-Burgos J.M., Marriaga-Cabrales N., Machuca-Martínez F., Barajas M., Romero M. (2020) Production and characterization of activated carbon from coal for gold adsorption in cyanide solutions [Producción y caracterización de carbón activado a partir de carbón mineral para la adsorción de oro en soluciones cianuradas] *Ingeniería e Investigación*, 40 (1). — P. 34 - 44, DOI: 10.15446/ing.investig.v40n1.80126 (in Eng.).

Sakai R., Mendoza D.M., Konadu K.T., Cindy, Aoki Y., Hirajima T., Ichinose H., Sasaki K. (2022)

Laccase-mediator system for enzymatic degradation of carbonaceous matter in the sequential pretreatment of double refractory gold ore from Syama mine, Mali (2022) *Hydrometallurgy*, 212, art. no. 105894, DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105894

Sasaki K., Suyama I., Takimoto R., Konadu K.T., Ichinose H., Eksteen J. (2024) Complete gold extraction and recovery from double refractory gold ores by thiourea after bio-oxidation *Hydrometallurgy*, 227, art. no. 106330, DOI: 10.1016/j.hydromet.2024.106330 (in Eng.).

Tanrıverdi M., Mordoğan H., İpekoğlu Ü. (2005) Leaching of Ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate, *Minerals Engineering* 18(3), March. — P. 363-365: DOI: 10.1016/j.mineng.2004.06.012 (in Eng.).

Toktar G., Koizhanova A.K., Magomedov D.R., Abdyltaev N.N., Bakraeva A.N. (2022) Increased recovery of free fine gold in the leaching process. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*. 2022; 322(3): 51-58. DOI: 10.31643/2022/6445.28 (in Eng.).

Toktar G., Magomedov D.R., Koizhanova A.K., Abdyltaev N.N., Bakraeva A.N. (2023) Extraction of gold from low-sulfide gold-bearing ores by beneficiating method using a pressure generator for pulp microaeration *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*. 2023;325(2):62-71. DOI: 10.31643/2023/6445.19 (in Eng.).

Zhang D.R., Zhang R.Y., Zhu X.T., Kong W.B., Cao C., Zheng L., Pakostova E. (2024) Novel insights into the kinetics and mechanism of arsenopyrite bio-dissolution enhanced by pyrite *Journal of Hazardous Materials*, 470, art. no. 134193, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.134193 (in Eng.).

Zhang M., Cheng G., Lu Y., Cao Y., Lau E.V. (2022) Preparation of long-flame coal flotation collector from waste cooking oil (2023) *Minerals Engineering*, art. no. 108296, DOI:10.1016/j.mineng.2023.108296 (in Eng.).

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.302>

IRSTI 61.57.01

UDC 541.183.24

© M.K. Kurmanaliev, Zh.E. Shaikhova*, L.M. Kalimoldina,
S.O. Abilkasova, 2025.

Almaty technological university, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: zh.shaikhova1965@gmail.com

SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF NEW SELECTIVE SORBENTS BASED ON CROWN ETHERS

Kurmanaliev Musrepbek Kurmanalievich — Doctor of Chemical Sciences, Almaty Technological University, Professor of the Department of «Chemistry, Chemical Technology and Ecology», Almaty, Kazakhstan,

E-mail: mkk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8561-4332>;

Shaikhova Zhanat Erezhinovna — Magister of Technical sciences, Almaty Technological University, senior-lecturer of the Department of «Chemistry, Chemical Technology and Ecology», Almaty, Kazakhstan, E-mail: Zh.shaikhova1965@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5909-4182>;

Kalimoldina Laila Mautenovna— Candidate of technical science, Almaty Technological University, Associate Professor of the Department of «Chemistry, Chemical Technology and Ecology», Almaty, Kazakhstan,

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4397-9629>;

Abilkasova Sandugash Orynbayevna — Candidate of technical science, Almaty Technological University Associate Professor of the Department of «Chemistry, Chemical Technology and Ecology», Almaty, Kazakhstan,

E-mail: sandugash.abilkasovaa@gmail.com <https://orcid.org/0000-0001-8322-4592>.

Abstract. Macrocyclic compounds such as crown ethers and their analogs are able to selectively bind metal ions due to donor atoms in the ring, which makes them promising for the development of sorbents. Polymers with nitrogen- and sulfur-containing crown ethers are of interest because of their high selectivity and stability. The aim of this work is to synthesize sorbents based on aza- and thiacycrown-ether compounds forming selective complexes with metal ions in solution. The synthesis, structural characterization and sorption properties of polymeric sorbents based on macrocyclic compounds containing nitrogen and sulfur atoms - aza- and thiacycraun- esters - are considered in this work. The work focuses on the advantages of immobilization of macrocyclic ligands on a polymer matrix in order to increase their stability, reduce toxicity and improve sorption characteristics. Immobilization was carried out on a chloromethylated copolymer of styrene and divinylbenzene by nucleophilic substitution in dimethylformamide. Various crown ether derivatives were successfully anchored: monoaza-15-crown-5, diaza-18-crown-6. The structural changes were confirmed by IR spectroscopy and optimal

reaction conditions in terms of temperature, time and reagent ratio were established. The obtained polymers were investigated for their ability to sorb metal ions in aqueous and methanol media. The sorption efficiency was found to depend significantly on the structure of the macrocycle, especially on the number of sulfur atoms, as well as on the nature of the solvent. Polymers containing DADT18K6 and DAT18K6 showed the highest affinity to Hg^{2+} and Pb^{2+} ions. The obtained results confirm the promising application of immobilized aza- and thiocraun ether sorbents for selective extraction of metal ions.

Keywords: crown ethers, aza- and thiocraun ether compounds, polymeric sorbents, complexation with metal ions, selective sorption, immobilization

© М.Қ. Құрманалиев, Ж.Е. Шаихова*, Л.М. Калимолдина,
С.О. Әбілқасова, 2025.

Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: zh.shaikhova1965@gmail.com

КРАУН-ЭФИРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА ТАЛҒАМДЫ СОРБЕНТТЕРДІҢ СИНТЕЗІ МЕН СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Құрманалиев Мүсірепбек Құрманәліұлы — Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының профессоры, химия ғылымдарының докторы, Алматы, Қазақстан,

E-mail: mkk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8561-4332>;

Шаихова Жанат Ережиновна — Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының сениор-лекторы, техника ғылымдарының магистрі, Алматы, Қазақстан,

E-mail: zh.shaikhova1965@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5909-4182>;

Калимолдина Лайла Маутенқызы — Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, техника ғылымының кандидаты, Алматы, Қазақстан,

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4397-9629>;

Әбілқасова Сандұғаш Орынбайқызы — Алматы технологиялық университеті, «Химия, химиялық технология және экология» кафедрасының қауымдастырылған профессоры, техника ғылымының кандидаты, Алматы, Қазақстан,

E-mail: sandugash.abilkasovaa@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8322-4592>.

Аннотация. Краун-эфирлер мен олардың аналогтары сақина құрылымындағы донорлық атомдар арқылы металл иондарын таңдамалы байланыстыру қабілетіне ие, бұл оларды тиімді сорбенттер жасау үшін перспективалы етеді. Әсіресе азот пен күкірт атомдарын қамтитын краун-эфирлер негізіндегі полимерлер жоғары талғамдылық және тұрақтылық көрсетеді. Осы жұмыстың мақсаты – аза - және тиакраун – эфирлі қосылыстардың негізінде, ерітіндідегі металл иондарымен селективті комплекс түзетін сорбенттерді синтездеу болып табылады. Бұл жұмыста құрамында азот және күкірт атомдары бар макроциклді қосылыстар – аза- және тиакраунды эфирлер негізіндегі полимерлік сорбенттердің синтезі, құрылымдық сипаттамалары және сорбциялық қасиеттері қарастырылады. Бұл

қосылыстар сақина құрылымында донор атомдарының (азот, оттегі және күкірт) болуына байланысты металл иондарымен тұрақты және таңдамалы кешендер түзу қабілетіне ие. Жұмыста олардың тұрақтылығын арттыру, уыттылығын төмендету және сорбциялық сипаттамаларын жақсарту мақсатында макроциклді лигандтарды полимерлі матрицада иммобилизациялаудың артықшылықтарына назар аударылады. Иммобилизация диметилформамидті ортада нуклеофильді алмастыру арқылы стирол мен дивинилбензолдың хлорметилденген сополимерінде жүргізілді. Өртүрлі кроундық эфир туындылары: моноаза-15-краун-5 (MA15K5), диаза-18-краун-6 (DA18K6), сондай-ақ аралас аза-тиакроунды эфирлер (DADT18K6 және DAT18K6) сәтті бекітілді. Құрылымдық өзгерістер ИҚ-спектроскопиялық әдістермен расталды, температура, уақыт және реагент қатынасы бойынша оңтайлы реакция жағдайлары белгіленді. Алынған полимерлер су және метанол орталарында металл иондарын (Na^+ , K^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}) сорбциялау қабілеті зерттелді. Сорбцияның тиімділігі макроцикл құрылымына, атап айтқанда күкірт атомдарының санына, сондай-ақ еріткіштің табиғатына айтарлықтай тәуелді екендігі анықталды. Құрамында DADT18K6 және DAT18K6 бар полимерлер Hg^{2+} және Pb^{2+} иондары үшін ең жоғары жақындықты көрсетті. Алынған нәтижелер металл иондарын таңдамалы экстракциялау және қоршаған ортаны қорғау міндеттері үшін иммобилизацияланған аза- және тиакроун-эфир сорбенттерін пайдалану мүмкіндігін растайды.

Түйін сөздер: краун-эфирлер, аза - және тиакраун – эфирлі қосылыстар, полимерлі сорбенттер, металл иондарымен кешентүзу, таңдамалы сорбция, иммобилизация

© М.К. Курманалиев, Ж.Е. Шаихова*, С.О. Абилкасова,
Л.М. Калимолдина, 2025.

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: zh.shaikhova1965@gmail.com

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ

Курманалиев Мусрепбек Курманалиевич — Алматинский технологический университет, профессор кафедры «Химия, химическая технология и экология», доктор химических наук, Алматы, Казахстан,

E-mail: mkk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8561-4332>;

Шаихова Жанат Ережиновна — Алматинский технологический университет, сениор-лектор кафедры «Химия, химическая технология и экология», Магистр технических наук, Алматы, Казахстан,

E-mail: Zh.shaikhova1965@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5909-4182>;

Калимолдина Лайла Маугеновна — Алматинский технологический университет, ассоциированный профессор кафедры «Химия, химическая технология и экология», кандидат технических наук, Алматы, Казахстан,

E-mail: kalimoldina.laila@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4397-9629>;

Абилкасова Сандугаш Орынбаевна — Алматинский технологический университет,

ассоциированный профессор кафедры «Химия, химическая технология и экология», кандидат технических наук, Алматы, Қазақстан,
E-mail: sandugash.abilkasovaa@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8322-4592>.

Аннотация. Макроциклические соединения, такие как краун-эфиры и их аналоги, способны избирательно связывать ионы металлов за счёт донорных атомов в кольце, что делает их перспективными для создания сорбентов. Особенно интересны полимеры с азот- и серусодержащими краун-эфирами, так как они обладают высокой селективностью и стабильностью. Целью данной работы является синтез сорбентов на основе аза- и тиакраун-эфирных соединений, образующих селективные комплексы с ионами металлов в растворе. В работе рассмотрены синтез, структурная характеристика и сорбционные свойства полимерных сорбентов на основе макроциклических соединений, содержащих атомы азота и серы - аза- и тиакраун-эфиров. Эти соединения обладают способностью образовывать устойчивые и селективные комплексы с ионами металлов благодаря наличию донорных атомов (азота, кислорода и серы) в их кольцевой структуре. Работа акцентирует внимание на преимуществах иммобилизации макроциклических лигандов на полимерной матрице с целью повышения их стабильности, снижения токсичности и улучшения сорбционных характеристик. Иммобилизацию проводили на хлорметилированном сополимере стирола и дивинилбензола посредством нуклеофильного замещения в среде диметилформамида. Были успешно закреплены различные производные краун-эфиров: моноаза-15-краун-5, диаза-18-краун-6, смешанные аза-тиакраун-эфиры. Структурные изменения подтверждены методами ИК-спектроскопии, установлены оптимальные условия реакции по температуре, времени и соотношению реагентов. Полученные полимеры исследовали на способность сорбировать ионы металлов (Na^+ , K^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}) в водной и метанольной среде. Установлено, что эффективность сорбции существенно зависит от структуры макроцикла, в особенности от числа атомов серы, а также от природы растворителя. Полимеры, содержащие ДАДТ18К6 и ДАТТ18К6, показали наибольшую аффинность к ионам Hg^{2+} и Pb^{2+} . Полученные результаты подтверждают перспективность применения иммобилизованных аза- и тиакраун-эфирных сорбентов для селективного извлечения ионов металлов и в задачах охраны окружающей среды.

Ключевые слова: краун-эфиры, аза- и тиакраун-эфирные соединения, полимерные сорбенты, комплексообразование с ионами металлов, селективная сорбция, иммобилизация

Introduction. The use of synthetic macrocyclic compounds (crown ethers and cryptands) and their acyclic analogs (podants) as complexing agents of cationic, anionic and neutral low molecular weight substances is of great scientific and practical interest. At present, many new macrocyclic compounds have been synthesized, and their application is significantly expanding (Dovhyi, 2017; Hiraoka, 2016; Basok, 2021; Gokel, 2016; Guo, 2014).

A characteristic feature of this class of compounds is the ability to form complexes due to the unshared pairs of electrons of the valence shell of oxygen, nitrogen and sulfur atoms in the ring of the crown ether molecule, directed to the center of the ring. Crown ether compounds have the “marvellous” property of forming strong, elegant complexes with metal cations in solution.

The ability of crown ether compounds to selectively interact with metal ions underlies their practical applications. The selectivity of compounds depends on the structure of ligands in the molecule, the presence of functional groups and donor atoms in the molecule. It is known that high selectivity of reagents depends not on the nature of donor atoms in the cycle, but on the stability of the structure of this cycle (Yakshin, 2010; Fegtle, 1988; Tsivadze, 1991; Li, 2017).

In the last 15-20 years, the presence of heteroatoms in the macrocycle, such as oxygen atoms, as well as other sulfur and nitrogen atoms (thia- and azacrown compounds) has also attracted much interest (Schneider, 2020; Zakurdaeva, 2010; Gokel, 2013).

The presence of such heteroatoms in the molecular ring ensures the compatibility of donor atoms and metal atoms in the macrocycle, as well as weak acids and bases (Pearson's concept) (Ergozhin, 1995).

Insoluble polycrown ethers have many advantages over their low molecular weight monomeric counterparts. Insoluble crown ether polymers used as membranes or sorbents are known to be highly effective in the selective separation of metal ions from solution and can be reused many times through recycling. Such polymeric crown ether sorbents are much less toxic and harmful than their corresponding low molecular weight counterparts [Ergozhin, 1994]. Therefore, the demand for polymeric crown ether compounds has increased dramatically in recent years. It was found that when one or more oxygen atoms in the molecular ring are replaced by nitrogen and sulfur atoms, the ability to complex with transition metal ions in solution increases.

However, crown ether polymers containing nitrogen and sulfur atoms in the ring are still not fully understood. Due to these circumstances, the search for new methods for the synthesis of polymeric aza- and thiacaun-ether compounds, the study of their physicochemical and complexing properties is currently one of the most important unsolved problems.

The aim of this work is to synthesize sorbents based on aza- and thiacaun-ether compounds forming selective complexes with metal ions in solution.

Materials and methods

Crown ethers containing nitrogen and sulfur atoms: monoaza-15-crown-5 (MA15K5), 1,10-diaza-18-crown-6 (DA18K6), 1,10-diaza-4,7-dithia-18-crown-6 (DADT18K6) and 1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathia-18-crown-6 (DATT18K6) were obtained by Kellogg's method (Bezhin 2017).

Copolymer of chloromethylated styrene and divinylbenzene - production of Cherkasskiy chemical plant (Ukraine).

Synthesis of polymacrocyclic esters. To obtain high-yield polymers with high sorption capacity and a certain degree of swelling, yellow chloromethylated copolymer of styrene and divinylbenzene (20 g) was placed in a three-well glass flask equipped

with a reflux condenser, thermometer and mechanical stirrer, dimethylformamide (10-15 ml) was added and stirred until the polymer swelled. One hour later, after swelling of the polymer, the compound 1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathia-18-crown-6 was added to the flask. This mixture in the flask was stirred at 90°C for 6-8 hours at very high speed.

The reaction product was cooled to room temperature, filtered, washed with distilled water, and the resulting polycrown ether compound was dried to constant weight.

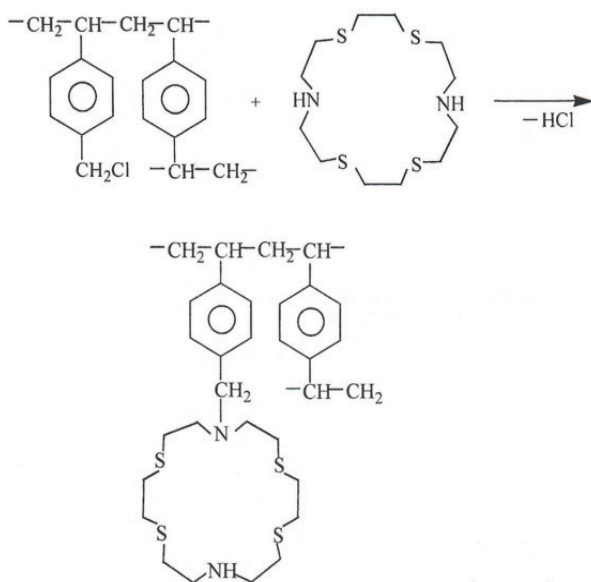
The sorption kinetics was studied using the limited solution volume method (Ergozhin, 2020).

To obtain sorption kinetic curves, 0.1 g of samples (m) of polysaccharide material were placed in test tubes and 10 ml (V) of metal sulfate or chloride at initial concentration (C_0) was added, and after 1 hour the mixture was kept at a certain temperature for up to 2 hours, the solution was separated from the sorbent by filtration and the current concentration of metal ions (C_τ) was determined by atomic absorption spectroscopy on a «Saturn» instrument. Sorption capacity (A_τ) of sorbents (at any given time) is calculated by the formula:

$$A_\tau = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V}{m}$$

IR spectra were recorded on KBr tablets on a Vector-22 Fourier transform spectrometer.

Results and discussion. Immobilization of macrocyclic low molecular weight compounds on polymer carriers is a widely used method in the field of polymer crown ether synthesis. The interaction reaction of a gel-like and porous copolymer of chloromethylated styrene and divinylbenzene (CMS) with the macrocyclic compound 1,10-diaza-4,7,13,16-tetrathia-18-crown-6 (DATT18K6) has been studied for the first time to obtain polymers for this purpose. The reaction proceeds as follows:



Comparison of the IR spectra of aza- and azathiacaun esters, CMS and immobilization products showed that the absorption bands ($1270, 970 \text{ cm}^{-1}$) of CH_2Cl -group are present in the spectrum of chloromethylated polystyrene spatial structure. Absorption bands characteristic of the aromatic ring in the region of 1600 cm^{-1} , frequencies of deformation non-planar vibrations of the CH-group of the aromatic ring -700 and 820 cm^{-1} characteristic of the disubstituted benzene ring are also prescribed. In the IR spectrum of azacrown esters immobilized on chloromethylated copolymer of styrene and divinylbenzene, a broad band corresponding to the valence vibrations of the NH group in the region of 3335 cm^{-1} is present. There is a strain vibration frequency of the NH bond at 1590 cm^{-1} . A new intense band characteristic of the simple ether bond appears in the spectrum in the region of 1120 cm^{-1} , and the intensity of the CH_2Cl -group frequency decreases strongly.

The properties of polymers immobilized by crown ether functional groups depend mainly on the degree of incorporation of these functional groups into the polymers, i.e., their amount. The degree of immobilization of the HMS copolymer with crown ether functional groups depends on several factors. The main factors are: purity and monomer ratio, solution concentration, reaction temperature and time, and the nature of the solvent.

The study of the influence of the nature of solvent showed that the highest yields were achieved using DMFA. This can be explained by the fact that in DMFA medium they bind more completely to the polymer matrix than in chloroform. Thus, the yields of crown-ether copolymers are 85% and 56% with the respective participation of 1,10-diaza-18-crown-6 and 1,10-diaza-4,7,13-tritya15-crown-5 in 5 h at 90°C .

In the case of 1,10-diaza-4,7-dithia18-crown-6, the maximum yield of the final product was achieved in 4 h at 90°C . A study of the effect of temperature on the reaction of various azathiacaun esters with CMS showed that the high degree of transformation is achieved at a temperature of $90\text{-}95^\circ\text{C}$. Increasing the temperature of the medium above the optimum temperature reduces the mass fraction of nitrogen in the polymer composition, as destructive processes may occur.

The study of the effect of molar ratios of macrocycles with CMS on the yield of the final product shows that the optimal ratios depend on the nature of azathiacaun esters. Immobilized polymers with the structure of 18-crown-6 are formed in high yields. This can be explained by the symmetry of the arrangement of atoms in the ring and the flexibility of this structure. Further increasing the concentration of azathiacaun esters does not increase the mass fraction of nitrogen in the copolymer composition. Thus, the study of the condensation reaction of azathiacaun ethers with CMS in DMFA medium shows that the highest nitrogen content in the polymer composition is achieved at a ratio of reagents 1:1 and up to 1.4 at a temperature of $90\text{-}95^\circ\text{C}$, the process duration of 4-5 h. The yield of the product under these conditions is 85%.

In this work, the features of obtaining immobilized polymers based on aza- and thiacaun esters have been studied. To determine the reactivity of aza- and thiacaun esters, the process was carried out in the polar aprotic solvent dimethylformamide. The

reaction rate constant and activation energy (15.2-21.0 kJ/mol) were determined. The amount of crown ether groups in the sorbent is 1.06-1.24 mmol/g.

One of the main properties of polymeric crown ether compounds is their stable complexation ability. However, the complexation properties of polymers synthesized on the basis of macrocycles containing nitrogen and sulfur atoms in the molecular ring have not been studied. It was noted above that polymeric sorbents have several advantages over their low molecular weight counterparts.

In this context, we studied the complexation properties of immobilized polyaza- and thiacaun esters with metal ions using the atomic adsorption method. The complex between immobilized macrocyclic ligands and metal cations is formed between negatively charged nitrogen and sulfur electron donor atoms located in the crown ether ring and positively charged metal cations. The degree of selective correspondence of the macrocycle structure in the polymer to the metal ion was determined by the sorption properties of the sorbents in aqueous and methyl alcohol solvents. The sorption capacities of immobilized polyazathiacaun esters are given in Table 1.

Table 1. Sorption data of immobilized polyazathiacaun esters in water and methyl alcohol.

Based on polycrown ether	Sorption capacity, mg/g (in water/methyl alcohol)				
	Cations				
	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
MA15K5	33,15/52,14	36,96/54,20	48,44/66,96	106,14/124	110,22/128,34
DA18K6	38,44/46,26	51,26/68,18	46,96/64,26	101,3/119	106,29/123,16
DADT18K6	32,15/48,25	60,19/79,28	222,25/241,92	429,8/448	445,53/463,68
DATT18K6	32,44/50,92	76,44/92,16	210,14/228,96	404,5/424	421,52/438,84

Analyzing the quantitative data presented in the table, it follows that the sorption capacity of the sorbents depends on the structure and size of the macrocycles, the nature of the cation and the number of sulfur atoms in the crown ring. Thus, the maximum value of sorption capacity is observed in the case of Hg²⁺ and Pb²⁺ ions with sorbents containing DADT18K6 functional groups. The same sorbents form stable complexes with Ag⁺ cations. The sorption of the sorbents was found to be higher in organic solvents compared to water. It is also known from these studies that the nature of solvents has a significant effect on the solvation of complexes.

Conclusion. As a result of the studies, polymeric sorbents based on aza- and thiacaun ethers with high selectivity to metal ions were synthesized. The method of immobilization of low-molecular macrocyclic compounds on the polymer matrix allowed to obtain stable sorbents with high sorption capacity and thermal stability. It was found that the structure and size of the macrocycle, as well as the number of sulfur atoms in the ring have a significant influence on the sorption properties. The highest sorption capacity was observed in interaction with heavy metal ions such as Hg²⁺ and Pb²⁺, especially for polymers with DADT18K6 functional groups. It was also observed that sorption in organic solvents was higher than in water, indicating the influence of the medium on the complexation process. The obtained data confirm the promising use

of polymeric aza- and thiacraunic esters as selective sorbents for the extraction of metal ions from solutions.

Polycrown ethers containing nitrogen and sulfur atoms in the macrocycle of the molecule can be used as sorbents for selective separation of transition metal ions close to each other and as catalysts of phase transitions.

Литература

Basok S.S., Schepetkin I.A., Khlebnikov A.I., Lutsyuk A.F., Kirichenko T.I., Kirpotina L.N., ... & Quinn M.T. (2021) Synthesis, biological evaluation, and molecular modeling of aza-crown ethers. *Molecules*, 26(8), 2225.

Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu. (2017) Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — Vol. 311, No. 1. — P. 317–322.

Dovhyi I.I., Bezhin N.A., Vydys A.A., Guba L.V., Yankovskaya V.S. (2017) Novel Impregnated Type Resins on the Base of Crown Ethers for Selective Sorption of Strontium, Lead (II), Cobalt (II), Cesium and Aurum (III).

Материалы X Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев – 2017». 4–7 апреля. Санкт-Петербург. — С. 506.

Gokel G.W. (2013) Crown ethers. In *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry-Two-Volume Set (Print)*. — P. 326. CRC Press.

Gokel G.W. (2016) Crown ethers and cryptands (Vol. 3). Royal Society of Chemistry.

Guo J., Lee J., Contescu C.I., Gallego N.C., Pantelides S.T., Pennycook S.J., ... & Chisholm M.F. (2014) Crown ethers in graphene. *Nature Communications*, 5(1). — P. 5389.

Hiraoka M. (Ed.) (2016) Crown ethers and analogous compounds (Vol. 45). Elsevier.

Li J., Yim D., Jang W.D., & Yoon J. (2017) Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers. *Chemical Society Reviews*, 46(9). — P. 2437–2458.

Schneider T., N. Brsow N., A. Yuvanc A., Budisa N. (2020) Synthesis of New Aza- and Thia-Crown Ether Based Amino Acids. *Chemistry Select*, 5. — P. 2854–2857

Yakshin V.V., Vilkova O.M., Tsarenko N.A., Tsivadze A.Yu. (2010) Metal extraction from nitric acid solutions by the macrocyclic endoreceptor dicyclohexyl-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix. *Doklady Chemistry*. — Vol. 430. — No 2. — P. 54–57. <https://doi.org/10.1134/S0012500810020060>

Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. (2010) An ESR study of radiation-chemical transformation of 4,4'(5')- di(tertbutylcyclohexano)-18-crown-6 and its solution in 1-octanol at 77 K. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — Vol. 284. — P. 641–645. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0529-1>

Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. (1994) Полимеры на основе краун-соединений. — Алматы: Ғылым. — 272 с.

Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. (1995) Поликраун-эфиры, проблемы и перспективы. — Изв. НАН РК, сер. хим., №1. — С.4-25

Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. (2020) Основы ионного обмена. — Алматы, Альманахъ. — 275 с.

Фегтле Ф., Вебер Е. (1988) Химия комплексов «гость-хозяин» синтез, структура и применение. — М. Мир. — 551 с.

Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. (1991) Комплексные соединения металлов с краун-лигандами., — М.

References

Basok S.S., Schepetkin I.A., Khlebnikov A.I., Lutsyuk A.F., Kirichenko T.I., Kirpotina L.N., ... & Quinn M.T. (2021) Synthesis, biological evaluation, and molecular modeling of aza-crown ethers. *Molecules*, 26(8), 2225. (in Eng.)

Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu. (2017) Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. — Vol. 311, No. 1. — P. 317–322. (in Eng.)

Dovhyi I.I., Bezhin N.A., Vydys A.A., Guba L.V., Yankovskaya V.S. (2017) Novel Impregnated Type Resins on the Base of Crown Ethers for Selective Sorption of Strontium, Lead(II), Cobalt(II), Cesium and Aurum (III). (in Eng.)

Materialy X Mezhdunarodnoj konferencii molodyh uchenyh po himii «Mendeleev – 2017». 4–7 aprelya. Sankt-Peterburg. — S. 506. [Proceedings of the 10th International Conference of Young Scientists in Chemistry "Mendeleev-2017." April 4–7. St. Petersburg. — P. 506]. (in Russian)

Ergozhin E.E.E., Kurmanaliev M.K. (1994) Polimery na osnove kraun-soedinenij [Polymers on the basis of crown compounds]. — Almaty: Fylym. — 272 c. (in Russian)

Ergozhin E.E.E., Kurmanaliev M.K. (1995). Polikraun-efiry, problemy i perspektivy [Polycrown ethers, problems and prospects] — Izv. NAS RK, ser. Chemistry, No.1, P.4-25 (in Russian)

Ergozhin E.E., Kurmanaliev M.K. (2020) Osnovy ionnogo obmena [Fundamentals of ion exchange]. — Almaty, Almanakh. — 275 p. (in Russian)

Fegtle F., Weber E. (1988) Himiya kompleksov «gost'-hozyain» sintez, struktura i primenenie. [Chemistry of guest-host complexes synthesis, structure and applications]. — M. Mir. — 551 p. (in Russian)

Gokel G.W. (2013) Crown ethers. In Encyclopedia of Supramolecular Chemistry-Two-Volume Set (Print). — P. 326. CRC Press. (in Eng.)

Gokel G.W. (2016) Crown ethers and cryptands (Vol. 3). Royal Society of Chemistry. (in Eng.)

Guo J., Lee J., Contescu C.I., Gallego N.C., Pantelides S.T., Pennycook S.J., ... & Chisholm M.F. (2014) Crown ethers in graphene. Nature Communications, 5(1). — P. 5389. (in Eng.)

Hiraoka M. (Ed.). (2016) Crown ethers and analogous compounds (Vol. 45). Elsevier. (in Eng.)

Li J., Yim D., Jang W.D., & Yoon J. (2017) Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers. Chemical Society Reviews, 46(9). — P. 2437-2458. (in Eng.)

Tsivadze A.Yu., Varnek A.A., Khutorsky V.E. (1991) Kompleksnye soedinenie metallov s kraun-ligandami [Complex compounds of metals with crown ligands]. — M. (in Russian)

Yakshin V.V., Vilkova O.M., Tsarenko N.A., Tsivadze A.Yu. (2010). Metal extraction from nitric acid solutions by the macrocyclic endoreceptor dicyclohexyl-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix. Doklady Chemistry. — Vol. 430. — No 2. — P. 54–57. <https://doi.org/10.1134/S0012500810020060> (in Eng.)

Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. (2010). An ESR study of radiation-chemical transformation of 4,4'(5')- di(tertbutylcyclohexano)-18-crown-6 and its solution in 1-octanol at 77 K. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — Vol. 284. — P. 641–645. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0529-1> (in Eng.)

© E. Kairatuly¹, E.K. Assembayeva^{1*}, A.Zh Bozhbanov¹,
D.E. Nurmukhanbetova², E.Zh. Gabdullina, 2025.

¹Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan;

²Narxoz University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: elmiraasembaeva@mail.ru

EVALUATION OF PHYSICOCHEMICAL INDICATORS OF COMBINED FERMENTED MILK PRODUCTS

Kairatuly E. — master's student, 2nd year, Almaty Technological University, Department of Food Biotechnology, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: kayratuly.elaman@mail.ru, ORCID: 0009-0003-6851-4825;

Assembayeva E.K. — PhD, Almaty Technological University, Department of Food Biotechnology, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: elmiraasembaeva@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7964-7736;

Bozhbanov A.Zh. — candidate of biological sciences, Almaty Technological University, Department of Food Biotechnology, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: bozhbanov2011@mail.ru, ORCID: 0000-0003-2139-4523;

Nurmukhanbetova D.E. — candidate of technical sciences, Narxoz University, EP "Restaurant and hotel business" Almaty, Kazakhstan,

E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narxoz.kz, ORCID: 0000-0002-8939-6325;

Gabdullina E.Zh. — doctor of Biological Sciences, associate, Almaty Technological University, Department of Food Biotechnology, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: elzadag@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8255-1070.

Abstract. There is a steady trend towards growth in the production and consumption of functional food products. In particular, determining the functional role of additional ingredients in the development of composite dairy products is a pressing issue. The main purpose of using fillers is to enrich the composition of dairy products with vitamins, microelements, dietary fiber, organic acids, polyunsaturated fatty acids, and other biologically active compounds. In this regard, combining dairy raw materials with plant additives is considered a promising direction for creating new high-quality food products. This article discusses the relevance of creating functional food products using natural plant ingredients. The aim of the study was to analyze the organoleptic, biochemical, and mineral composition of yogurt samples with mango and pineapple puree. Experimental samples were compared with a yogurt sample without additives (control). The results showed a positive effect of adding fruit puree on the quality of the product. Yogurt with mango received the highest organoleptic rating (4.8 points); the

sample with pineapple also received a high rating (4.6 points). Biochemical analysis revealed a slight decrease in the protein and fat content in the test samples, and a significant increase in the content of carbohydrates and dietary fiber. In particular, due to fruit puree, the mass fraction of vitamin C increased by 2.5 times in the sample with mango and by 3.2 times in the sample with pineapple. Analysis of the mineral composition revealed an increase in the mass fraction of potassium and magnesium in the test samples, while the mass fraction of sodium decreased. Based on the results of the study, it was established that the introduction of tropical fruits (mango, pineapple) into fermented milk products increases the nutritional and biological value of the product, and also improves its functional properties. This approach makes it possible to expand the range of innovative food products aimed at healthy nutrition.

Keywords: combined dairy products, vegetable ingredient, yogurt, tropical fruits, mango, pineapple

© **Е. Қайратұлы¹, Э. К. Асембаева^{1*}, А.Ж. Божбанов¹, Д.Е. Нурмуханбетова²,
Е.Ж. Габдуллина, 2025.**

¹Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Нархоз университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: elmiraasembaeva@mail.ru

ҚҰРАМДАСТЫРЫЛҒАН СҮТҚЫШҚЫЛДЫ ӨНІМДЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІН БАҒАЛАУ

Қайратұлы Е. — 2-курс магистранты, Алматы технологиялық университеті, «Тағамдық биотехнология» кафедрасы, Алматы, Қазақстан,

E-mail: kayratuly.elaman@mail.ru, ORCID: 0009-0003-6851-4825;

Асембаева Э.К. — PhD, Алматы технологиялық университеті, «Тағамдық биотехнология» кафедрасы, Алматы, Қазақстан,

E-mail: elmiraasembaeva@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7964-7736;

Божбанов А.Ж. — биология ғылымдарының кандидаты, Алматы технологиялық университеті, «Тағамдық биотехнология» кафедрасы, Алматы, Қазақстан,

E-mail: bozhbanov2011@mail.ru, ORCID: 0000-0003-2139-4523;

Нурмуханбетова Д.Е. — техника ғылымдарының кандидаты, Нархоз университеті, «Мейрамхана және отель бизнесі» БББ, Алматы, Қазақстан,

E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narхоз.kz, ORCID: 0000-0002-8939-6325;

Габдуллина Е.Ж. — биология ғылымдарының докторы, Алматы технологиялық университеті, «Тағамдық биотехнология» кафедрасы, Алматы, Қазақстан,

E-mail: elzadag@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8255-1070.

Аннотация. Функционалды тағамдық өнімдерді өндіру мен тұтыну саласында тұрақты өсу үрдісі байқалуда. Атап айтқанда, құрамы құрамдастырылған сүт өнімдерін әзірлеу барысында қосымша ингредиенттердің функционалдық рөлін анықтау өзекті мәселе болып табылады. Толтырғыштарды пайдаланудың негізгі мақсаты – сүт өнімдерінің құрамын дәрумендермен, микроэлементтермен, тағамдық талшықтармен, органикалық қышқылдармен, поликанықпаған май қышқылдарымен және басқа да биологиялық белсенді қосылыстармен

байыту. Осыған орай, сүт шикізатын өсімдік тектес қоспалармен құрамдастыру сапасы жоғары, жаңа азық-түлік өнімдерін жасаудың перспективті бағыты болып есептеледі. Бұл мақалада табиғи өсімдік ингредиенттерін қолдану арқылы функционалды тағамдық өнімдер жасаудың өзектілігі қарастырылған. Зерттеудің мақсаты – манго және ананас езбесі қосылған йогурт үлгілерінің органолептикалық және физика-химиялық көрсеткіштерін зерттеу. Тәжірибелік зерттеулер қоспасыз (бақылау) йогурт үлгісімен салыстыру арқылы жүргізілді. Нәтижелер жеміс езбелерін қосудың өнім сапасына оң әсерін көрсетті. Манго қосылған йогурт ең жоғары органолептикалық балл (4,8 балл) алса, ананас қосылған үлгі де жоғары бағаланды (4,6 балл). Биохимиялық талдау тәжірибелік үлгілерде ақуыз бен майдың массалық үлесінің аздап төмендегенін, ал көмірсулар мен тағамдық талшықтардың айтарлықтай жоғарылағанын анықтады. Атап айтқанда, жеміс езбелерінің есебінен С дәруменінің массалық манго қосылған үлгіде 2,5 есеге, ананас қосылған үлгіде 3,2 есеге дейін көбейген. Минералдық құрамды талдау барысында тәжірибелік үлгілерде калий мен магнийдің массалық үлесі жоғарылағаны, ал натрийдің массалық үлесі төмендегені анықталды. Жүргізілген зерттеулердің қорытындысы бойынша, ашытылған сүт өнімдеріне тропикалық жемістерді (манго, ананас) енгізу өнімнің тағамдық және биологиялық құндылығын арттырып, оның функционалды қасиеттерін жақсартады. Бұл тәсіл салауатты тамақтануға бағытталған инновациялық азық-түлік өнімдерінің ассортиментін кеңейтуге мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: құрамдастырылған сүт өнімдері, өсімдік ингредиенті, йогурт, тропикалық жеміс, манго, ананас

© **Е. Кайратулы¹, Э.К. Асембаева^{1*}, А.Ж. Божбанов¹, Д.Е. Нурмуханбетова²,
Е.Ж. Габдуллина, 2025.**

¹Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан;

²Университет Нархоз, Алматы, Казахстан.

E-mail: elmiraasembaeva@mail.ru

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КОМБИНИРОВАННЫХ КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Кайратулы Е. — магистрант 2 курса, Алматинский технологический университет, кафедра «Пищевая биотехнология», Алматы, Казахстан,

E-mail: kayratuly.elaman@mail.ru, ORCID: 0009-0003-6851-4825;

Асембаева Э.К. — PhD, Алматинский технологический университет, кафедра «Пищевая биотехнология», Алматы, Казахстан,

E-mail: elmiraasembaeva@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7964-7736;

Божбанов А.Ж. — кандидат биологических наук, Алматинский технологический университет, кафедра «Пищевая биотехнология», Алматы, Казахстан,

E-mail: bozhbanov2011@mail.ru, ORCID: 0000-0003-2139-4523;

Нурмуханбетова Д.Е. — кандидат технических наук, Университет Нархоз, ОП «Ресторанный и отельный бизнес», Алматы, Казахстан,

E-mail: dinara.nurmukhanbetova@narhoz.kz, ORCID: 0000-0002-8939-6325;

Габдуллина Е.Ж. – доктор биологических наук, Алматинский технологический университет, «Пищевая биотехнология», Алматы, Казахстан,
E-mail: elzadag@mail.ru, ORCID: 0000- 0002-8255-1070.

Аннотация. Наблюдается устойчивая тенденция роста производства и потребления функциональных пищевых продуктов. В частности, определение функциональной роли дополнительных ингредиентов при разработке комбинированных молочных продуктов является актуальным вопросом. Основная цель использования наполнителей – обогащение состава молочных продуктов витаминами, микроэлементами, пищевыми волокнами, органическими кислотами, полиненасыщенными жирными кислотами, и другими биологически активными соединениями. В связи с этим комбинирование молочного сырья с растительными добавками рассматривается как перспективное направление в создании новых высококачественных пищевых продуктов. В данной статье рассматривается актуальность создания функциональных продуктов питания с использованием натуральных растительных ингредиентов. Целью исследования было изучение органолептического и физико-химические показателей образцов йогурта с пюре манго и ананаса. Экспериментальные исследования проводились в сравнении с образцом йогурта без добавок (контроль). Результаты показали положительное влияние добавления фруктовых пюре на качество продукта. Йогурт с манго получил наивысшую органолептическую оценку (4,8 балла); образец с ананасом также получил высокую оценку (4,6 балла). Биохимический анализ выявил незначительное снижение содержания белка и жира в опытных образцах, и значительное увеличение содержания углеводов и пищевых волокон. В частности, за счет фруктовых пюре массовая доля витамина С увеличилась в 2,5 раза в образце с манго и в 3,2 раза в образце с ананасом. Анализ минерального состава выявил увеличение массовой доли калия и магния в опытных образцах, при этом массовая доля натрия снизилась. На основании проведенных исследований установлено, что введение тропических фруктов (манго, ананас) в состав кисломолочных продуктов повышает пищевую и биологическую ценность продукта, а также улучшает его функциональные свойства. Данный подход позволяет расширить ассортимент инновационных продуктов питания, направленных на формирование культуры здорового питания.

Ключевые слова: комбинированные молочные продукты, растительный ингредиент, йогурт, тропические фрукты, манго, ананас

Кіріспе. Қазіргі экологиялық ахуалдың күрделенуіне байланысты халықтың табиғи және экологиялық таза өнімдерге деген сұранысы тұрақты түрде артып отыр, бұл өз кезегінде өндірушілерді аталған өнім түрлерінің өндіріс көлемін ұлғайтуға бағытталған шараларды қабылдауға ынталандыруда. Сүт және өсімдік тектес шикізаттардың технологиялық және функционалдық үйлесімділігі қазіргі заманғы тұтынушылардың денсаулыққа пайдалы, экологиялық таза және тағамдық құндылығы жоғары өнімдерге деген сұранысын қанағаттандыруға

бағытталған инновациялық тағам өнімдерін әзірлеуде кең мүмкіндіктер ұсынады (Zakharova, 2014; Дерканосова және т.б. 2021; Kottunnage, 2025; Sukhikh et al., 2017; Munteanu-Ichim et al., 2024).

Сүт өнімдері жоғары биологиялық құндылыққа ие ақуыздардың, кальцийдің және дәрумендердің маңызды көзі ретінде кеңінен танылады (Górska-Warsewicz et al., 2019; de la Fuente et al., 2015). Ал өсімдік тектес компоненттер тағамдық талшықтарға, антиоксиданттарға, дәрумендерге және фитохимиялық қосылыстарға бай болуымен ерекшеленеді (Timm et al., 2023; Sarker et al., 2018). Бұл компоненттердің синергиясы өнімдерді маңызды қоректік заттармен байытып қана қоймай, оларға пробиотикалық, пребиотикалық немесе иммуномодуляциялық сияқты жаңа функционалды қасиеттерді беруге мүмкіндік береді. Мұндай бағыттағы зерттеулер мен әзірлемелер өсімдік негізіндегі тамақтану үлгілерінің танымалдылығының артуы және салауатты өмір салтын ұстануға деген әлеуметтік сұраныс аясында айрықша өзектілікке ие болуда (Sujith et al., 2023).

Заманауи нарықта қосымша шикізаты бар ашытылған сүт өнімдерінің ассортименті өте кең және тұтынушылардың талғамы мен қалауын қанағаттандыра алатын толтырғыштардың әртүрлі түрлерімен сипатталады. Дәстүрлі тағамдық өнімнің құрамына табиғи өсімдік қоспаларын енгізу өнімнің тағамдық және биологиялық құндылығын арттырып қана қоймай, функционалды тағам өнімдерінің ассортиментін кеңейтуге де мүмкіндік береді (Байхожаева және т.б., 2016; Удербай және т.б., 2024; Nadirova et al., 2022).

Қоршаған ортаның қолайсыз факторлары, экологиялық тұрғыдан жағымсыз аймақтарда өмір сүру, антибиотиктерді ұзақ мерзімді немесе бақылаусыз қолдану, дұрыс тамақтанбау және созылмалы күйзеліс жағдайлары ішек микрофлорасының тепе-теңдігін бұзып, дисбактериоздың дамуына әкелуі мүмкін. Ішек микробиоценозының бұзылуын қалпына келтіруде пробиотиктер, сондай-ақ олардың негізінде дайындалған ашытылған сүт өнімдері маңызды функционалды компонент ретінде қарастырылады (Санькова және т.б., 2022).

Жеміс йогурттары сүт өнімдері арасында жоғары танымалдылыққа ие, өйткені олар дәмділік пен салауатты тамақтанумен байланысты төмен калориялы өнімдер санатына жатады (Kamber et al., 2019). Қазіргі таңда тропикалық жемістер қосылған йогурттар кең сұранысқа ие. Йогурт рецептураларында тропикалық жемістерді қолдану олардың дәрумендік және минералдық құрамын айтарлықтай жақсартуға және тағамдық талшықтармен байытуға мүмкіндік береді, бұл оларды тиімді пребиотикке айналдырады. Дегенмен, тропикалық жемістерді қосу арқылы йогурт өндіру олардың салыстырмалы түрде қысқа сақтау мерзімімен және қолжетімділігімен шектеледі.

Манго (*Mangifera indica* L.) – *Sapindales* тұқымдасының *Anacardiaceae* тұқымдасына жататын және әлемнің көптеген жерлерінде, әсіресе тропикалық елдерде өсірілетін жеміс. Манго жемістері микроэлементтер, дәрумендер және басқа фитохимиялық заттардың маңызды көзі. Сонымен қатар, манго жемістері адамның қалыпты өсуі, дамуы және денсаулығы үшін өмірлік маңызы бар энергияның, тағамдық талшықтардың, көмірсулардың, ақуыздардың, майлардың

және фенолдық қосылыстардың (фенолдар, полифенолдар, пигменттер және ұшқыш компоненттер) көзі болып табылады (Jahurul et al., 2015).

Ананас (*Ananas comosus* L. Merr.) – бромелиадалар тұқымдасына жататын тропикалық жеміс, сабағы қысқа және жіңішке, қатты жапырақтары орташа және ірі жемістерге дейін өседі. Бұл әлемде банан мен мангодан кейінгі үшінші маңызды тропикалық жеміс (Hikal et al., 2021; Pereira et al., 2021; Huang et al., 2021). Ананас қоректік заттар мен минералдарға, дәрумендер мен тағамдық талшықтарға бай, антиоксиданттық белсенділікке ие (Huang et al., 2021). Сонымен қатар, ананастың құрамында сабақтар мен жемістерден алынған бромелайн бар (Yeoh et al., 2021).

Ұсынылып отырған зерттеу сүт және өсімдік тектес шикізаттарды синергетикалық негізде пайдалану арқылы функционалдық тағам өнімдерін әзірлеудің жаңа тәсілдерін ұсынады. Бұл өз кезегінде нарықтағы қоректік және денсаулыққа пайдалы өнімдер ассортиментін кеңейтуге мүмкіндік беріп, инновациялық тағам технологияларын дамытудың маңызды бағыты болып табылады.

Зерттеу жұмысының мақсаты тропикалық жемістермен толықтырылған йогурттардың органолептикалық және физика-химиялық көрсеткіштерін зерттеу.

Зерттеу материалдары мен әдістері.

Йогурт дайындаудың негізгі шикізаты сиыр сүті, тропикалық жеміс езбелері – манго мен ананас және классикалық йогурт алуға арналған «Vivo» (Украина) компаниясында алынған ұйытқы болды. Тәжірибелік үлгілерді ашыту термостатта 40 ± 2 °C температурада 80 ± 2 °T қышқылдық деңгейіне жеткенше жүргізілді. Алынған йогурт үлгілерінің ұқсас өнімдерден айырмашылығы, олар тек табиғи ингредиенттерді қамтиды.

Эксперименттік зерттеулер жүргізу үшін йогурттың 3 үлгісі дайындалды:

- бақылау үлгісі – қоспасыз йогурт;
- №1 тәжірибелік үлгі – 10% манго езбесі қосылған йогурт;
- №2 тәжірибелік үлгі – 10% ананас езбесі қосылған йогурт.

Дайын йогурт үлгілерінің органолептикалық көрсеткіштері (сыртқы түрі, түсі, консистенциясы, иісі мен дәмі) МЕМСТ 31981–2013 «Йогурттар. Жалпы техникалық шарттар» талаптарына сәйкес бағаланды.

Йогурттардағы ақуыздың массалық үлесі Кьельдал әдісімен, МЕМСТ 34454–2018 «Азық-түлік өнімдері. Ақуыздың массалық үлесін Кьельдал әдісімен анықтау» стандартына сәйкес анықталды.

Йогурттағы майдың массалық үлесі МЕМСТ 5867–90 «Сүт және сүт өнімдері. Майды анықтау әдістері» бойынша анықталды. Бұл әдіс концентрлі күкірт қышқылы мен изоамил спиртінің әсерінен майды сүтқышқылды өнімдерден бөліп, центрифугалау және градуирленген бөлікте жиналған май көлемін өлшеу арқылы жүзеге асырылады.

Көмірсудың массалық үлесі йодометриялық титриметриялық әдіс арқылы анықталды.

Тағамдық талшық мөлшері МЕМСТ 34844–2022 стандартына сәйкес ферменттік-гравиметриялық әдіспен анықталды.

Йогурт үлгілеріндегі С дәруменінің (аскорбин қышқылы) массалық үлесі титриметриялық әдіспен (йодометриялық әдіс) анықталды. Бұл әдіс йодтың аскорбин қышқылымен әрекеттесіп тотығуына негізделген. Титрлеуге жұмсалған йод көлемі арқылы С дәруменінің концентрациясы есептеледі.

Йогурттағы кальций, калий, натрий, магний және фосфор элементтерінің массалық үлесі атомды-адсорбциялық спектрометрия әдісі арқылы анықталды.

Зерттеу жұмыстары Алматы технологиялық университетінің «Тағамдық биотехнология» кафедрасы және «Тамақ қауіпсіздігі» ғылыми-зерттеу институтының зертханаларында жүргізілді. Тәжірибелік зерттеулер әрбір жағдайда 3–5 рет қайталанып, алынған нәтижелердің орташа арифметикалық мәндері есептелді.

Зерттеу нәтижелері және оны талқылау.

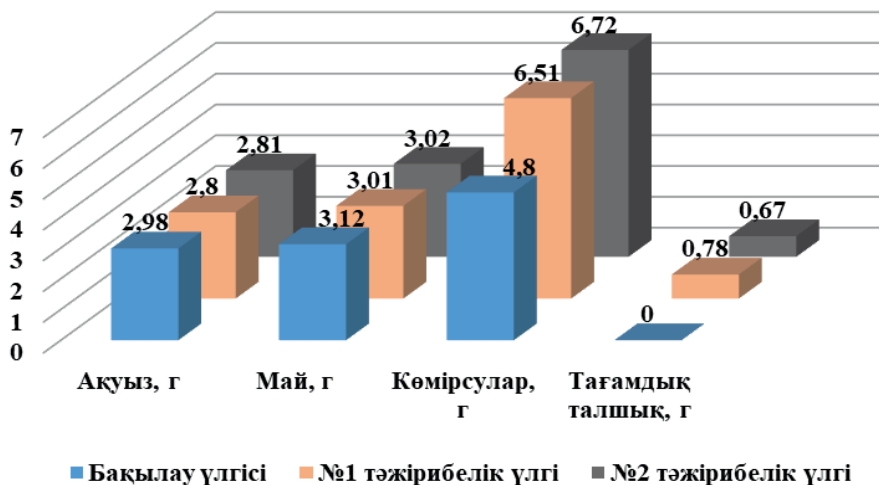
Алынған деректер жеміс-жидекпен байытылған йогурттардың, әсіресе манго езбесі қосылған йогуртты бақылау үлгісімен салыстырғанда барлық органолептикалық көрсеткіштер бойынша айтарлықтай жоғары балл алғанын көрсетті. Манго езбесі қосылған йогурт үлгісі ең жоғары жалпы сенсорлық баллды (4,8 балл) алды, бұл оның жоғары сенсорлық тартымдылығы мен дәмі, иісі, түсі және консистенциясы бойынша сапасын көрсетеді. Ананас езбесі қосылған йогуртта өте жақсы нәтиже көрсетті (жалпы ұпай 4,6 балл), сапасы жағынан бақылау үлгісінен айтарлықтай асып түсті. Ең төменгі баллды (4,2) қоспасыз қоспасыз бақылау үлгісі көрсетті, бұл оның сенсорлық қасиеттері бойынша жеміс езбелері қосқан тәжірибелік үлгілерден төмендігін көрсетті. Бұл талдау жемістердің, атап айтқанда манго мен ананастың езбелерінің қосылуы йогурттардың тұтынушылық қасиеттерін, оның ішінде дәмі, иісі, түсі және консистенциясы сияқты органолептикалық көрсеткіштерін айтарлықтай жақсартатынын дәлелдейді.

Йогурт құрамында жеміс толтырғыштарын қолдану оның органолептикалық көрсеткіштерін жақсартуға және өнімнің тұтынушылық тартымдылығын арттыруға көмектеседі. Зерттелетін өнімдердің органолептикалық қасиеттеріне жеміс езбесін қосу айтарлықтай оң әсер ететіні анықталды. Жеміс компоненттерінің 10% дейін сандық дозалары өнімдердің дәмі мен түсіне оң әсер етеді. Дегенмен, рецептке жеміс компоненттерін 15% немесе одан да көп мөлшерде енгізу жеміс қоспасының дәмінің басым болуына байланысты йогурт дәмін өзгертеді, бұл ананас езбесін пайдалану кезінде әсіресе айқын көрінеді.

Ашытылған сүт өнімдері адам ағзасы үшін құнды болып табылатын ақуыздар, майлар, көмірсулар, дәрумендер және минералды заттар (кальций, фосфор, калий, магний және т.б.) сияқты маңызды қоректік заттардың бай жиынтығына ие. Бұл өнімдер сүттің ашыту процесі нәтижесінде пайда болатын метаболиттер мен биологиялық белсенді қосылыстардың арқасында жоғары сіңімділікке және пробиотикалық қасиеттерге ие болады. Алайда олардың нақты биохимиялық құрамы өнімнің түріне (айран, йогурт, сүзбе және т.б.), қолданылатын ашытқы дақылдарының құрамына, шикізат сапасына, сондай-ақ өндірістік технология мен сақтау жағдайларына байланысты айтарлықтай өзгеріп отырады. Сондықтан

эртүрлі ашытылған сүт өнімдерінің тағамдық және функционалдық құндылығын бағалауда осы факторларды ескеру маңызды.

Зерттеу жұмысының барысында йогурт үлгілерінің биохимиялық құрамына талдаулар жүргізілді, нәтижесі төмендегі 1-суретте келтірілген.

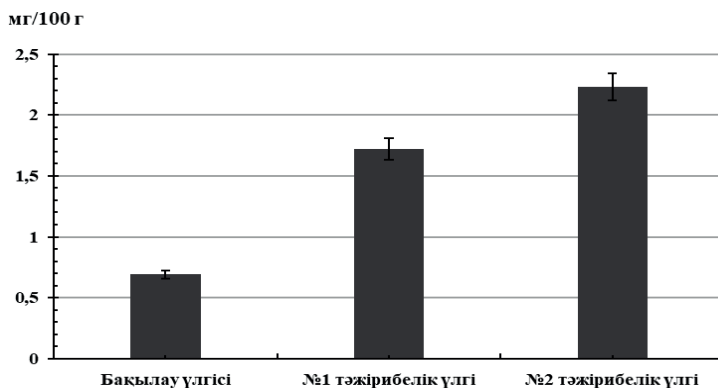


Сурет 1. Йогурт үлгілерінің биохимиялық құрамы, г/100г

Зерттеу нәтижелері тәжірибелік үлгілерде ақуыздың массалық үлесінің шамамен 6%-ға төмендегенін көрсетті, бұл енгізілген компоненттердегі ақуыздың массалық үлесінің төмен болуымен байланысты. Майдың массалық үлесі 3–4%-ға азайғанымен, бұл өзгерістер өнімнің жалпы тағамдық құндылығына елеулі әсер етпейді. Есесіне көмірсулардың массалық үлесі шамамен 35–40%-ға артқан, бұл тағамның энергетикалық және дәмдік қасиеттерін жақсартуға ықпал етеді. Сонымен қатар, тәжірибелік үлгілерде тағамдық талшықтар пайда болып, өнімнің функционалдық қасиеттерін арттырды. Бұл өзгерістер тұтынушы денсаулығына оң әсер ете алатын өнімдер жасауға мүмкіндік береді.

Аскорбин қышқылы (С дәрумені) – суда еритін, биологиялық белсенді органикалық қосылыс. Ол адам ағзасында синтезделмейді, сондықтан тек тағам арқылы қабылданады. С дәрумені көптеген физиологиялық және биохимиялық процестерге қатысады және адам денсаулығы үшін маңызды микронutriент болып саналады.

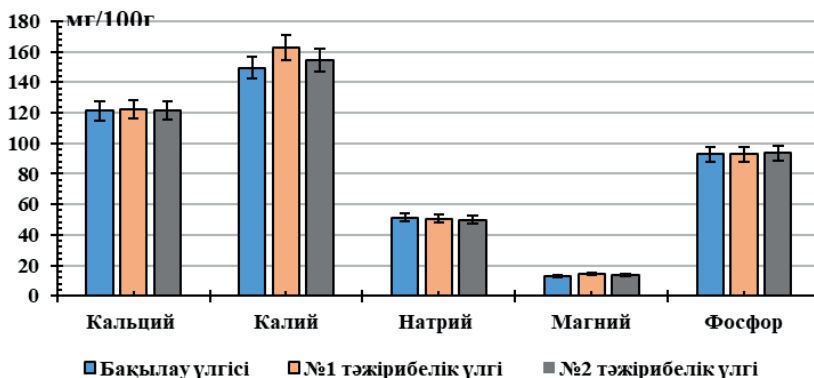
Зерттеу барысында йогурт үлгілеріндегі С дәруменінің массалық үлесін анықтау мақсатында талдау жүргізілді, нәтижесі 2-суретте келтірілген.



Сурет 2. Йогурт үлгілеріндегі С дәруменінің массалық үлесі, мг/100г

2-суреттегі зерттеу нәтижелері бақылау үлгісіндегі (қоспасыз йогурт) С дәруменінің массалық үлесі 0,69 мг/100 г құрады, бұл сүт өнімдеріне тән. №1 тәжірибелік үлгіде (манго езбесі қосылған) бұл көрсеткіш 1,72 мг/100 г болса, №2 үлгіде (ананас езбесі қосылған) 2,23 мг/100 г дейін артты. Бұл өсім жеміс езбелерінің құрамындағы табиғи аскорбин қышқылының болуымен түсіндіріледі. Манго мен ананас – С дәруменіне бай жемістер, сондықтан олардың 10% мөлшерде қосылуы өнімнің дәрумендік құндылығын елеулі арттырған. Осылайша, жеміс қоспаларын енгізу йогурттағы С дәрумені деңгейін табиғи жолмен жоғарылатудың тиімді тәсілі болып табылады.

Қазіргі таңда салауатты тамақтану талаптарына сай тағам өнімдерін әзірлеу тамақ индустриясының басым бағыттарының бірі болып табылады. Табиғи йогурт – жоғары тағамдық және биологиялық құндылыққа ие өнім ретінде кеңінен танымал. Оған құрамында биологиялық белсенді заттары бар табиғи жеміс қоспаларын қосу арқылы өнімнің қоректік қасиеттерін одан әрі арттыруға мүмкіндік бар. Бұл зерттеуде табиғи йогуртқа 10% мөлшерінде манго және ананас езбесін қосу арқылы алынған үлгілердің минералдық құрамы зерттелді. Алынған нәтижелер қоспасыз (бақылау) үлгімен салыстыра отырып талданды (3-сурет).



Сурет 3. Йогурт үлгілеріндегі минералды заттардың массалық үлесі, мг/100г

Зерттеу нәтижелері табиғи жеміс езбелерін йогуртқа қосу оның минералдық құрамына белгілі бір дәрежеде әсер ететінін көрсетті. Атап айтқанда, кальцийдің массалық үлесі манго езбесі қосылған үлгіде 1,2 мг-ға, ананас езбесінде 0,4 мг-ға артқаны байқалды. Бұл өзгерістер шамалы және жемістердің кальцийге бай болмауымен байланысты. Сондықтан йогурттың негізгі кальций көзі – сүттің өзі. Калийдің массалық үлесі манго езбесі қосылған үлгіде 13,0 мг-ға, ал ананас қосылған үлгіде 5,1 мг-ға жоғарылаған. Бұл нәтиже манго мен ананастың калийге бай табиғи шикізаттар екенін дәлелдейді. Калий ағзадағы су-тұз теңгерімін сақтау, жүрек ырғағын реттеу және бұлшықет жүйесінің қызметін қолдау сияқты маңызды физиологиялық функциялармен тығыз байланысты. Осы тұрғыдан алғанда, бұл оң өзгеріс өнімнің функционалдық құндылығын арттырады. Натрийдің массалық үлесінің мөлшерінің төмендеуі өнімнің диеталық сипаттамасын жақсартады, әсіресе артериялық қысымы жоғары адамдар үшін пайдалы. Магнийдің массалық үлесі манго езбесі қосылған үлгіде 1,4 мг-ға, ананаста 0,7 мг-ға артты. Магний жүйке жүйесінің қалыпты жұмыс істеуі мен бұлшықет тонусының сақталуы үшін маңызды минерал болып табылады. Фосфордың массалық үлесі айтарлықтай өзгермегенімен, ананас қосылған үлгіде 0,9 мг-ға, манго қосылған үлгіде 0,1 мг-ға жоғарылаған. Бұл элемент сүйек тінінің беріктігі мен энергия алмасу процестеріне оң әсер етеді.

Жалпы алғанда, йогуртқа табиғи жеміс езбелерін қосу өнімнің құрамындағы бірқатар маңызды макро- және микроэлементтердің массалық үлесінің жоғарылатқанын көрсетті. Бұл өзгерістер өнімнің функционалдық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді және оны салауатты тамақтану талаптарына сәйкес келетін тағам ретінде ұсынуға негіз болады.

Қорытынды.

Зерттеу нәтижелері йогуртқа 10% манго және ананас езбесін қосу өнімнің тағамдық, дәрумендік, минералдық және органолептикалық қасиеттерін жақсартатынын көрсетті. Тәжірибелік үлгілерде көмірсулар мен тағамдық талшықтардың артуы, сондай-ақ С дәруменінің деңгейінің елеулі өсуі өнімнің биологиялық құндылығын арттырғанын дәлелдеді. Сонымен қатар, йогурт құрамындағы калий, магний және фосфор сияқты маңызды минералдардың массалық үлесі де жеміс қоспаларының есебінен көбейіп, функционалдық қасиеттері жақсарды.

Әдебиеттер

Байхожаева Б.У., & Нуртаева А.Б. (2016) Комбинированный кисломолочный продукт. Известия КГТУ им. И.Раззакова, — №(1). — С.224-229. https://elibrary.ru/download/elibrary_26699044_37488839.pdf.

Дерканосова А.А., Курчаева Е.Е., Востроилов А.В., Баженова Е.В., Попова Я.А., & Матвиенко Н.А. (2021) Научные подходы к использованию молока коров красно-пестрой породы в производстве мягких сыров комбинированного состава. естник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – №83(1 (87)) — С. 146-154. doi:10.20914/2310-1202-2021-1-146-154

de la Fuente M. A., & Juárez M. (2015) Milk and dairy products. Handbook of mineral elements in food. — P. 645-668. <https://doi.org/10.1002/9781118654316.ch28>

Górska-Warszewicz H., Rejman K., Laskowski W., & Czacotko M. (2019). Milk and dairy products and

their nutritional contribution to the average polish diet. *Nutrients*. №11(8). 1771p. <https://doi.org/10.3390/nu11081771>

Hikal W.M., Mahmoud A.A., Said-Al Ahl H.A., Bratovic A., Tkachenko K.G., Kačániová M., & Rodriguez R.M. (2021) Pineapple (*Ananas comosus* L. Merr.), waste streams, characterisation and valorisation: An overview. *Open Journal of Ecology*. №11(9). — P.610-634. DOI: 10.4236/oje.2021.119039.

Huang C.W., Lin I.J., Liu Y.M., & Mau J.L. (2021). Composition, enzyme and antioxidant activities of pineapple. *International Journal of Food Properties*. №24(1). — P.1244-1251. <https://doi.org/10.1080/10942912.2021.1958840>

Jahurul M.H. A., Zaidul I.S.M., Ghafoor K., Al-Juhaimi F.Y., Nyam K.L., Norulaini N.A.N., ... & Omar A.M. (2015) Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: A review. *Food chemistry*. — №183. — P. 173-180. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.046>

Kamber U., & Harmankaya S. (2019). The effect of fruits to the characteristics of fruit yogurt. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*. — 56(2). DOI: 10.21162/PAKJAS/19.5706

Kottunnage B.S.R.K. (2025) The Effect of plant-derived additives on bioactive properties of fermented dairy products. A review. *International Congresses of Turkish Science and Technology Publishing*. — P.1088-1103. <https://turjaf.com/index.php/TURSTEP/article/view/645>

Munteanu-Ichim R.A., Canja C.M., Lupu M., Bădărău C.L., & Matei F. (2024) Tradition and innovation in yoghurt from a functional perspective-a review. *Fermentation*. — № 10(7). — P. 357 <https://doi.org/10.3390/fermentation10070357>

Nadirova S., & Sinyavskiy Y. (2022) Biotechnological approaches to the creation of new fermented dairy products. *Eurasian Journal of Applied Biotechnology*. — № (4). — P.128-136. <https://doi.org/10.11134/btp.4.2022.16>.

Pereira P.H.F., Ornaghi Jr, H L., Arantes V., & Cioffi M.O.H. (2021) Effect of chemical treatment of pineapple crown fiber in the production, chemical composition, crystalline structure, thermal stability and thermal degradation kinetic properties of cellulosic materials. *Carbohydrate Research*. №499. P.108227. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.108227>

Санькова М.В., Кытько О.В., Дыдыкина И.С., Дракина О.В., Васильев Ю.Л. (2022). Кисломолочные и пробиотические продукты – важная составляющая рациона питания населения в период пандемии SARS-CoV-2. *Вопросы питания*. – №91(1) — С.86-97. DOI: <https://doi.org/10.33029/0042-8833-2022-91-1-86-97>.

Sarker U., Islam M.T., & Oba S. (2018). Salinity stress accelerates nutrients, dietary fiber, minerals, phytochemicals and antioxidant activity in *Amaranthus tricolor* leaves. *PLoS One*. №13(11) – e0206388. doi: 10.1371/journal.pone.0206388.

Sukhikh S., Astakhova L., Golubcova Y., Lukin A., Prosekova E., Milenteva I., ... & Rasshchepkin A. (2019). Functional dairy products enriched with plant ingredients. *Foods and Raw materials*. — № 7(2). — P. 428-438. DOI: <http://doi.org/10.21603/2308-4057-2019-2-428-438>.

Sujith S., Sahoo S., Dheeraj C., Hemanth M.S., Saha S., Sarkar A., & Niharika N. (2023) Millet a Nutri-Cereal: Nutritional Value, Health Benefits and Value Addition in Dairy Products. In *Biological Forum—an International Journal*. № 15(15). — P.1008-1017p. ISSN No. (Online): 2249-3239.

Terpou A., Gialleli A.I., Bekatorou A., Dimitrellou D., Ganatsios V., Barouni E., ... & Kanellaki M. (2017). Sour milk production by wheat bran supported probiotic biocatalyst as starter culture. *Food and Bioproducts Processing*. — № 101. — P. 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.11.007>.

Timm M., Offringa L.C., Van Klinken B.J.W., & Slavin J. (2023) Beyond insoluble dietary fiber: bioactive compounds in plant foods. *Nutrient*. – №15(19). — 4138p. <https://doi.org/10.3390/nu15194138>.

Удербай Е.Д., Сейдахметова З.Ж., Асембаева Э.К., Набиева Ж.С., & Байбекова А.У. (2024) Влияние растительного ингредиента на качество кисломолочных продуктов. *Вестник Университета Шакарима. Серия технические науки*. — №1(2 (14)) —С. 304-312. [https://doi.org/10.53360/2788-7995-2024-2\(14\)-37](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2024-2(14)-37)

Yeoh W.K., & Ali A. (2017) Ultrasound treatment on phenolic metabolism and antioxidant capacity of fresh-cut pineapple during cold storage. *Food Chemistry*. №216. P. 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.074>.

Zakharova L.M. (2014) Development and introduction of new dairy technologies. *Foods and Raw materials*. — №2(2). — P. 68-74. DOI 10.12737/5462

References

- Baykhozhaeva, B.U., & Nurtaeva, A.B. (2016). Kombinirovannyj kislomolochnyj produkt [Combined fermented milk product]. Bulletin of the Kyrgyz State Technical University named after I. Razzakov, — №(1). — P. 224-229. https://elibrary.ru/download/elibrary_26699044_37488839.pdf (in Rus).
- Derkanosova A.A., Kurchaeva E.E., Vostroilov A.V., Bazhenova E.V., Popova Ya.A., Matvienko N.A. (2021) Nauchnye podhody k ispol'zovaniyu moloka korov krasno-pestroj porodny v proizvodstve myagkikh syrov kombinirovannogo sostava [Scientific approaches to the application of red-and-white cows milk in the production of combined composition soft cheeses]. Vestnik VGUIT № 83(1 (87)). P.146-154. doi:10.20914/2310-1202-2021-1-146-154 (in Rus).
- de la Fuente M. A., & Juárez M. (2015). Milk and dairy products. Handbook of mineral elements in food. — P. 645-668. <https://doi.org/10.1002/9781118654316.ch28> (in Eng).
- Górska-Warsewicz H., Rejman K., Laskowski W., & Cieczotko M. (2019). Milk and dairy products and their nutritional contribution to the average polish diet. Nutrients. №11(8). 1771p. <https://doi.org/10.3390/nu11081771> (in Eng).
- Hikal W.M., Mahmoud A.A., Said-Al Ahl H.A., Bratovic A., Tkachenko K.G., Kačániová M., & Rodriguez R.M. (2021) Pineapple (*Ananas comosus* L. Merr.), waste streams, characterisation and valorisation: An overview. Open Journal of Ecology. №11(9). — P.610-634. DOI: 10.4236/oje.2021.119039. (in Eng).
- Huang C.W., Lin I.J., Liu Y.M., & Mau J.L. (2021). Composition, enzyme and antioxidant activities of pineapple. International Journal of Food Properties. №24(1). — P.1244-1251. <https://doi.org/10.1080/10942912.2021.1958840>. (in Eng).
- Jahurul M.H. A., Zaidul I.S.M., Ghaffoor K., Al-Juhaimi F.Y., Nyam K.L., Norulaini N.A.N., ... & Omar A.M. (2015) Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: A review. Food chemistry. — №183. — P.173-180. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.046>. (in Eng).
- Kamber U., & Harmankaya S. (2019). The effect of fruits to the characteristics of fruit yogurt. Pakistan Journal of Agricultural Sciences. — 56(2). DOI: 10.21162/PAKJAS/19.5706. (in Eng).
- Kottunage B.S.R.K. (2025) The Effect of plant-derived additives on bioactive properties of fermented dairy products. A review. International Congresses of Turkish Science and Technology Publishing. — P.1088-1103. <https://turjaf.com/index.php/TURSTEP/article/view/645>. (in Eng).
- Munteanu-Ichim R.A., Canja C.M., Lupu M., Bădăraș C.L., & Matei F. (2024) Tradition and innovation in yoghurt from a functional perspective—a review. Fermentation. — № 10(7). — P. 357 <https://doi.org/10.3390/fermentation10070357>. (in Eng).
- Nadirova S., & Sinyavskiy Y. (2022) Biotechnological approaches to the creation of new fermented dairy products. Eurasian Journal of Applied Biotechnology. — № (4). — P.128-136. <https://doi.org/10.11134/btp.4.2022.16>. (in Eng).
- Pereira P.H.F., Ornaghi Jr, H L., Arantes V., & Cioffi M.O.H. (2021) Effect of chemical treatment of pineapple crown fiber in the production, chemical composition, crystalline structure, thermal stability and thermal degradation kinetic properties of cellulosic materials. Carbohydrate Research. №499. P.108227. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.108227>. (in Eng).
- Sankova M.V., Kytko O.V., Dydikina I.S., Drakina O.V., Vasili'ev Yu.L. (2022). Kislomolochnye i probioticheskie produkty – vazhnaya sostavlyayushchaya racionalnaya pitaniya naseleniya v period pandemii SARS-CoV-2. Voprosy pitaniya [Fermented milk and probiotic foods are an important part of population diet during SARS-CoV-2 pandemic]. Voprosy pitaniia. — № 91(1). — P. 86-97. DOI: <https://doi.org/10.33029/0042-8833-2022-91-1-86-97>. (in Rus).
- Sarker U., Islam M.T., & Oba S. (2018). Salinity stress accelerates nutrients, dietary fiber, minerals, phytochemicals and antioxidant activity in *Amaranthus tricolor* leaves. PLoS One. №13(11) – e0206388. doi: 10.1371/journal.pone.0206388. (in Eng).
- Sukhikh S., Astakhova L., Golubcova Y., Lukin A., Prosekova E., Milenteva I., ... & Rasshchepkin A. (2019). Functional dairy products enriched with plant ingredients. Foods and Raw materials. — № 7(2). — P. 428-438. DOI: <http://doi.org/10.21603/2308-4057-2019-2-428-438>. (in Eng).
- Sujith S., Sahoo S., Dheeraj C., Hemanth M.S., Saha S., Sarkar A., & Niharika N. (2023) Millet a Nutri-Cereal: Nutritional Value, Health Benefits and Value Addition in Dairy Products. In Biological Forum—an International Journal. № 15(15). — P.1008-1017p. ISSN No. (Online): 2249-3239. (in Eng).

Terpou A., Gialleli A.I., Bekatorou A., Dimitrellou D., Ganatsios V., Barouni E., ... & Kanellaki M. (2017). Sour milk production by wheat bran supported probiotic biocatalyst as starter culture. *Food and Bioproducts Processing*. — № 101. — P. 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.11.007>. (in Eng).

Timm M., Offringa L.C., Van Klinken B.J.W., & Slavin J. (2023) Beyond insoluble dietary fiber: bioactive compounds in plant foods. *Nutrient*. — №15(19). — 4138p. <https://doi.org/10.3390/nu15194138>. (in Eng).

Uderbai Ye.D., Seidakhmetova Z.Zh., Assembayeva E.K., Nabiyeva Zh.S., Baibekova A.U. (2024). Vliyaniye rastitel'nogo ingredienta na kachestvo kisломolochnykh produktov [Influence of plant ingredients on the quality of fermented milk products. *Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences*]. — №1(2(14)). — P. 304-312. [https://doi.org/10.53360/2788-7995-2024-2\(14\)-37](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2024-2(14)-37). (In Kazakh).

Yeoh W.K., & Ali A. (2017) Ultrasound treatment on phenolic metabolism and antioxidant capacity of fresh-cut pineapple during cold storage. *Food Chemistry*. №216. P. 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.074>. (in Eng).

Zakharova L.M. (2014) Development and introduction of new dairy technologies. *Foods and Raw materials*. — №2(2). — P. 68-74. DOI 10.12737/5462 (in Eng).

© **A.B. Kuandykova**^{1*}, **B.Zh. Dzhiembaev**¹, **N.I. Akylbekov**²,
A.B. Dobrynin³, 2025.

¹Kazakh National Women's Teacher Training University, Department of Chemistry,
Almaty, Kazakhstan;

² Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Kazakhstan;

³ A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center
“Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, Russia.

E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com

MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF 4-DIMETHOXYPHOSPHO RYLTETRAHYDROPYRAN(THIOPYRAN)-4-OL

Kuandykova A.B. — PhD, senior researcher. Kazakh National Women's Teacher Training University, Scientific research center of chemistry and biology, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7610-9983>;

Dzhiembaev B.Zh. — doctor of chemical sciences, professor, Kazakh National Women's Teacher Training University, Department of Chemistry, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: bulat.dzhiembaev@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7868-7285>;

Akylbekov N.I. — candidate of chemical sciences, PhD, Korkyt Ata Kyzylorda State University, Head of the Laboratory of engineering profile "methods of physico-chemical analysis, Kyzylorda, Kazakhstan,

E-mail: nurgali_089@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7584-9741>;

Dobrynin A.B. — candidate of chemical sciences, researcher, A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, Russia,

E-mail: aldo@iopc.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4912-3699>.

Abstract. This article presents the results of X-ray structural analysis, molecular geometry, and crystal structure of 4-dimethoxyphosphoryltetrahydropyran-4-ol and 4-dimethoxyphosphoryl-tetrahydrothiopyran-4-ol. For both compounds, it was established that the tetrahydropyran and tetrahydrothiopyran rings adopt a chair conformation. The compound 4-dimethoxyphosphoryltetrahydropyran-4-ol crystallizes in the monoclinic system, space group P2₁/c, where intermolecular O–H···O and C–H···O interactions are observed. In contrast, 4-dimethoxyphosphoryltetrahydrothiopyran-4-ol crystallizes in the monoclinic space group P2₁/n, where characteristic intermolecular O–H···O interactions lead to the formation of dimers. Data collection, processing, indexing, refinement of unit cell parameters, space group determination, and absorption correction were carried out using the APEX2 and SADABS software packages. The crystal structures were solved and refined with the SHELX program. Atomic displacement parameters for all non-hydrogen atoms were refined anisotropically.

Hydrogen atoms were placed in geometrically calculated positions and refined using a riding model. The obtained experimental results contribute to addressing issues of reactivity, stereochemistry, and reaction mechanisms in the synthesis of heterocyclic α -oxyphosphonates. Additionally, they provide further information on their spectral and X-ray structural characteristics, which is essential for substance identification using physicochemical analysis methods. The results of the interpretation of X-ray structural analysis data of the studied compounds can be used to resolve the structural features of α -oxyphosphonates and their derivatives. These data can be used to solve problems related to the reactivity and stereochemistry of organophosphorus compounds, as well as for their identification by methods of physicochemical analysis.

Keywords: α -oxyphosphonates, X-ray structural analysis, crystal structure, molecular geometry

© А.Б. Қуандықова^{1*}, Б.Ж. Джиембаев¹, Н.И. Акылбеков²,
А.Б. Добрынин³, 2025.

¹Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Қорқыт ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда, Қазақстан;

³ А.Е. Арбузов атындағы Органикалық және физикалық химия институты -
"Ресей Ғылым академиясының қазан Ғылыми орталығы" Федералды зерттеу
орталығы" федералды мемлекеттік бюджеттік ғылыми мекемесінің жеке
құрылымдық бөлімшесі, Қазан, Ресей.
E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com

4-ДИМЕТОКСИФОСФОРИЛТЕТРАГИДРОПИРАН(ТИОПИРАН)-4- ОЛДАРДЫҢ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ЖӘНЕ КРИСТАЛДЫҚ ҚҰРЫЛЫМДАРЫ

Қуандықова А.Б. — PhD, аға оқытушы, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, химия және биология ғылыми зерттеу орталығы, Алматы, Қазақстан,

E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7610-9983>;

Джиембаев Б.Ж. — химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, химия кафедрасы, Алматы, Қазақстан,

E-mail: bulat.dzhiembaev@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7868-7285>;

Акылбеков Н.И. — химия ғылымдарының кандидаты, PhD, Қорқыт ата атындағы Қызылорда университеті, «Физика-химиялық талдау әдістері» инженерлік бейіндегі зертхана жетекшісі, Қызылорда, Қазақстан,

E-mail: nurgali_089@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7584-9741>;

Добрынин А.Б. — химия ғылымдарының кандидаты, ғылыми қызметкер, А.Е. Арбузов атындағы Органикалық және физикалық химия институты - "Ресей Ғылым академиясының қазан Ғылыми орталығы" Федералды зерттеу орталығы" федералды мемлекеттік бюджеттік ғылыми мекемесінің жеке құрылымдық бөлімшесі, Қазан, Ресей,

E-mail: aldo@iopc.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4912-3699>.

Аннотация. Бұл мақалада 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол және 4-диметоксифосфорилтетрагидротипиран-4-олдың рентгендік құрылымдық талдауының нәтижелері, молекулалық геометриясы және кристалдық құрылымы келтірілген. Зерттеу нәтижесінде екі қосылыста да тетрагидропиран

және тетрагидротиопиран циклдері «кресло» конформациясында екені анықталды. 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол қосылысы моноклиндік сингонияда, $P2_1/c$ кеңістік тобында кристалданады. Кристалда $O-H \cdots O$ және $C-H \cdots O$ типті молекулааралық байланыстар байқалады. Ал, 4-диметоксифосфорилтетрагидротиопиран-4-ол $P2_1/n$ кеңістік тобында кристалданады, мұнда молекулааралық $O-H \cdots O$ типті байланыстар димерлердің түзілуіне көрсетеді. Эксперименттік деректерді жинау және өңдеу, элементар ұяшық параметрлерін индекстеу мен нақтылау, кеңістік тобын анықтау және жұтылуға түзету енгізу APEX2 және SADABS бағдарламалық пакеттері арқылы орындалды. Кристалл құрылымы SHELX бағдарламасының көмегімен талданып нақтыланды. Атомдар үшін атомдық орын ауыстыру параметрлері (сутектен басқа) анизотропты түрде нақтыланған. Сутегі атомдары геометриялық түрде орналастырылған моделі бойынша енгізілді. Алынған эксперименттік нәтижелер гетероциклді қатардағы α -оксифосфонаттар синтезіндегі реактивтілік, стереохимия және реакция механизмдері мәселелерін шешуге, сондай-ақ заттарды физикалық-химиялық талдау әдістерімен сәйкестендіру кезінде олардың спектрлік және рентгендік құрылымдық сипаттамалары туралы қосымша мәліметтер береді. Зерттелетін қосылыстардың рентгендік құрылымдық талдау деректерін интерпретациялау нәтижелері α -оксифосфонаттар мен олардың туындыларының құрылымдық ерекшеліктерін шешу үшін пайдаланылуы мүмкін. Бұл деректер фосфорорганикалық қосылыстардың реакциялық қабілетіне және стереохимиясына байланысты мәселелерді шешуде, сондай-ақ оларды физика-химиялық талдау әдістерімен сәйкестендіруде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: α -оксифосфонаттар, рентген құрылымдық талдау, кристалдық құрылым, молекуланың геометриясы

© А.Б. Қуандықова^{1*}, Б.Ж. Джиембаев¹, Н.И. Акылбеков²,
А.Б. Добрынин³, 2025.

¹Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Казахстан;

²Кызылординский университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан;

³Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия.

E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ 4-ДИМЕТОКСИФОСФОРИЛТЕТРАГИДРОПИРАН(ТИОПИРАН)-4-ОЛОВ

Қуандықова А.Б. — PhD, старший преподаватель, Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра химии, Алматы, Казахстан,
E-mail: bota.kuandyk1702@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7610-9983>;

Джиембаев Б.Ж. — доктор химических наук, профессор, Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра химии, Алматы, Казахстан,

E-mail: bulat.dzhiembaev@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7868-7285>;

Акылбеков Н.И. — кандидат химических наук, PhD, Кызылординский университет имени Коркыт Ата, руководитель лабораторий инженерного профиля «Физико-химические методы анализа», Кызылорда, Казахстан,

E-mail: nurgali_089@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7584-9741>;

Добрынин А.Б. — кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия,

E-mail: aldo@iopc.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4912-3699>.

Аннотация. В данной статье приведены результаты рентгеноструктурного анализа, позволившие описать молекулярную и кристаллическую структуру 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ола и 4-диметоксифосфорилтетрагидротиопиран-4-ола. Для обоих соединений установлено, тетрагидропирановый и тетрагидротиопирановый циклы находятся в конформации «кресло». Соединение 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе $P2_1/c$, при этом в кристалле реализуются межмолекулярные взаимодействия $O-H\cdots O$ и $C-H\cdots O$ -типа. Для 4-диметокси-фосфорилтетрагидротиопиран-4-ола установлено кристаллизация в пространственной группе $P2_1/n$. В данном случае характерными являются межмолекулярные взаимодействия $O-H\cdots O$ -типа, приводящие к образованию димеров. Сбор и обработка экспериментальных данных, индексирование и уточнение параметров элементарной ячейки, определение пространственной группы и коррекция на поглощение осуществлялись с использованием программных пакетов APEX2 и SADABS. Кристаллическая структура была проанализирована и уточнена с использованием программы SHELX. Параметры атомных смещений для всех атомов (кроме водорода) уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода расположены геометрически и введены в модель согласно «наезднику». Полученные экспериментальные результаты вносят определенный вклад в решение вопросов реакционной способности, стереохимии и механизмов реакции при синтезе α -оксифосфонатов гетероциклического ряда, а также дополнительные сведения об их спектральных и рентгеноструктурных характеристиках при идентификации веществ методами физико-химического анализа. Результаты интерпретации данных рентгеноструктурного анализа исследуемых соединений могут быть использованы для решения структурных особенностей α -оксифосфонатов и их производных. Эти данные могут быть использованы для решения задач, связанных с реакционной способностью и стереохимией фосфорорганических соединений, а также для их идентификации методами физико-химического анализа.

Ключевые слова: α -оксифосфонаты, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, геометрия молекулы

Введение. Эволюция химии фосфорорганических соединений привела к созданию большого региона, объединяющего целый ряд классов веществ с общей функциональной группой $=P(O)H$. В настоящее время широко исследуются синтез, структура, превращения и практическое использование гидрофосфорильных соединений (Nifantev, 1978).

Образование связи фосфор–углерод остается активной и важной областью исследований, поскольку постоянно разрабатываются новые реакции для получения фосфорорганических соединений, таких как фосфины, фосфонаты и фосфиноксиды (Montchamp, 2005).

H-фосфонатные диэфиры представляют собой фосфорные соединения, характеризующиеся наличием нескольких функциональных групп: P–OR, P–H и P=O (Sobkowski & Kraszewski, 2014). Эти молекулы привлекли внимание как в органической, так и в неорганической химии для создания новых связей фосфорных элементов, таких как P–N, P–O–P и P–P, P–F, P–S, P–Se и P–Te, и связей P–C из-за их интересной реакционной способности, поскольку как фосфорный центр, так и α -углерод могут подвергаться нуклеофильной атаке. Совсем недавно H-фосфонатные диэфиры использовались для образования молекул и макромолекул с интересной архитектурой и полезными потенциальными применениями (Zhou et al., 2010) (Purohit et al., 2015) (Li et al., 2019) (Lee et al., 2021) (Sevrain et al., 2017) (Szalai et al., 2025).

Реакция Абрамова является реакцией нуклеофильного присоединения диалкилфосфитов по карбонильной группе кетонов с образованием α -гидроксифосфонатов. Добавление диалкилфосфитов к карбонильным соединениям, приводящее к α -гидроксифосфонатам, является полезным и прямым методом построения связей C–P (Engel, 1988) (Sun et al., 2023).

Материалы и основные методы. ЯМР-спектры 1H и ^{31}P регистрировали на спектрометрах рабочая частота 400.1 МГц для 1H и 600.1 МГц для ^{31}P с использованием сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры получены на Фурье-спектрометре Bruker в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . Температуры плавления определяли с применением прибора «Voetius». Элементный анализ проводили на анализаторе Carlo Erba EA 1108. Ход реакций и чистоту синтезированных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагелевых пластинах с элюентом бензол–этанол (10:1), визуализацию осуществляли в УФ-свете. Рентгеноструктурный анализ выполнен в лаборатории дифракционных методов анализа ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Кристаллографические данные собраны на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST с детектором PHOTON II CCD.

Общая методика получения соединений 4-5:

Реакцию гетероциклического кетона (1–2) с диметилфосфитом (3) проводили в диэтиловом эфире при перемешивании эквимольных количеств реагентов при комнатной температуре в течение 3–4 часов в присутствии каталитических количеств насыщенного раствора метилата натрия в метаноле. В результате с

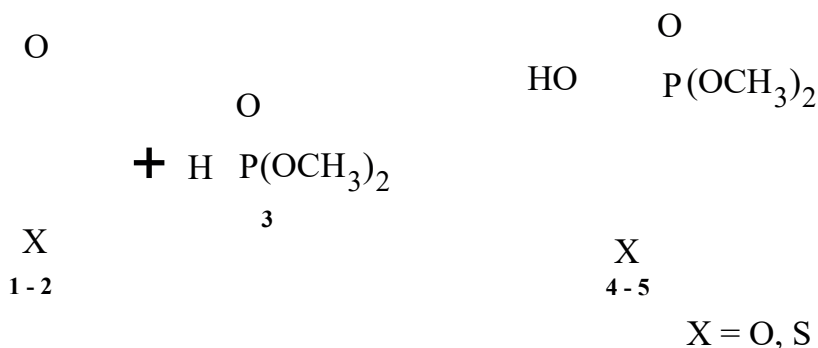
выходами 80 и 84% были выделены и охарактеризованы α -оксифосфонаты (4–5) — белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и большинстве органических растворителей (Аппазов et al., 2015).

4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол (4): Выход (4) 80%, т.пл. 114–115° С, ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1012 (P–O–C), 1218 (P=O), 3273 (OH). ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ-*d*) δ 5.01 (с, 1H), 3.82 – 3.70 (м, 8H), 1.94 (дт, $J = 25.5, 4.4$ Гц, 1H), 1.70 (дд, $J = 12.5, 7.6$ Гц, 2H). ^{31}P ЯМР (162 МГц, Хлороформ-*d*) δ 27.01. Вычислено, %: С 40.0; Н 7.14 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$. Найдено, %: С 39,87; Н 7.04.

4-диметоксифосфорилтетрагидротииопиран-4-ол (5): Выход (5) 84%, т.пл. 122–123° С, ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1029 (P–O–C), 1220 (P=O), 3285 (OH). ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ-*d*) δ 5.04 (с, 1H), 3.71 (дт, $J = 10.2, 1.2$ Гц, 7H), 3.07 (т, $J = 12.9$ Гц, 2H), 2.26 (д, $J = 13.4$ Гц, 2H), 2.14 (т, $J = 11.6$ Гц, 2H), 1.88 (т, $J = 12.6$ Гц, 2H). ^{31}P ЯМР (162 МГц, Хлороформ-*d*) δ 27.12. Вычислено, %: С 37.16; Н 6.63. Найдено, %: С 36.95; Н 6.32. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_4\text{P}$

Результаты. Карбонильная группа в положений C_4 гетероциклических кетонов представляет собой реакционный центр для химических модификаций диалкилфосфитами в условиях реакции Абрамова. При взаимодействии тетрагидропиран-4-она (1), тетрагидротииопиран-4-она (2) с диметилфосфитом (3) осуществлен синтез новых оксифосфонатов гетероциклического ряда (4–5). В качестве инициатора реакции использован насыщенный раствор метилата натрия в метиловом спирте.

Структура соединений (4–5) подтверждена совокупностью физико-химических методов: ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопией, ИК-спектроскопией и элементным анализом. Метод рентгеноструктурного анализа позволил установить их молекулярное и кристаллическое строение (Рис. 1-4).



В ИК-спектрах соединений (4–5) обнаружены полосы поглощения при 1218–1220 см^{-1} , характерные для колебаний группы P=O, а также интенсивные полосы в области 1012–1029 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи P–O–C. Кроме того, при 3273 и 3285 см^{-1} наблюдаются полосы, относящиеся к валентным колебаниям O–H-групп.

В ^1H ЯМР-спектрах соединений (4–5) сигнал протона гидроксильной группы

фиксируется в области 5.01–5.04 м.д. (с, 1H). Для соединения (4) протоны диалкоксифосфорильных групп проявляются как мультиплеты в диапазоне 3.82–3.70 м.д. (6H), тогда как для соединения (5) — в области 3.71 м.д. (м, J = 10.2, 1.2 Гц, 6H).

В ^{31}P ЯМР-спектрах продуктов (4–5) регистрируются синглетные сигналы при 27.01 и 27.12 м.д., что соответствует резонансам атома фосфора в диалкилоксифосфонатах.

Обсуждение. Работы по рентгеноструктурному анализу проведены в лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Кристаллографические данные: кристаллы соединения 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ола ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_5\text{P}$, $M = 210.16$) моноклинные. При 150 К получены следующие параметры ячейки: $a = 8.4703(3)$, $b = 17.7231(6)$, $c = 7.1241(2)\text{Å}$, $\beta = 113.026(1)^\circ$, $V = 984.26(6)\text{Å}^3$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 1.418 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $\mu = 0.269 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 448$. Данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST с детектором PHOTON II CCD [графитовый монохроматор, $1 (\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$, ω -сканирование], $2\theta < 76,8^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.037$. Было измерено 57552 отражений, из них 5376 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 4666, окончательные значения факторов расходимости R 0.0332, wR_2 0.0993, GOF = 0.68, число определяемых параметров 121. (Табл. 1.)

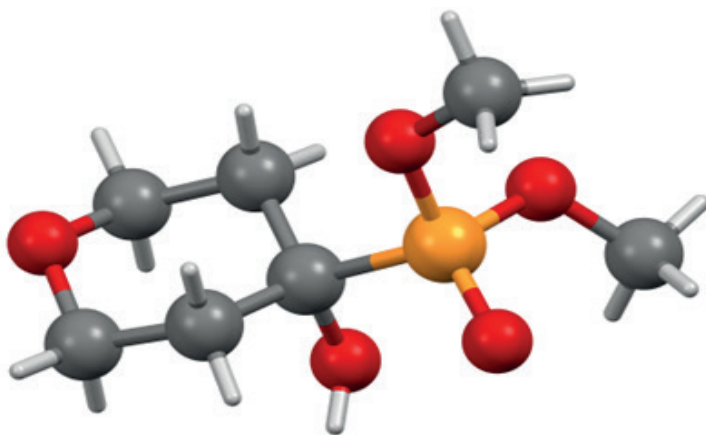


Рисунок 1. Геометрия молекулы 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ол в кристалле (4)

Соединение (4) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Тетрагидропирановый гетероцикл имеет конформацию «кресло», гидроксильная группа при атоме углерода, противоположном атому кислорода, занимает аксиальное положение, а диметилфосфорильный заместитель — экваториальное.

За счет межмолекулярных взаимодействий O–H...O- и C–H...O-типа образуется бислоевая структура.

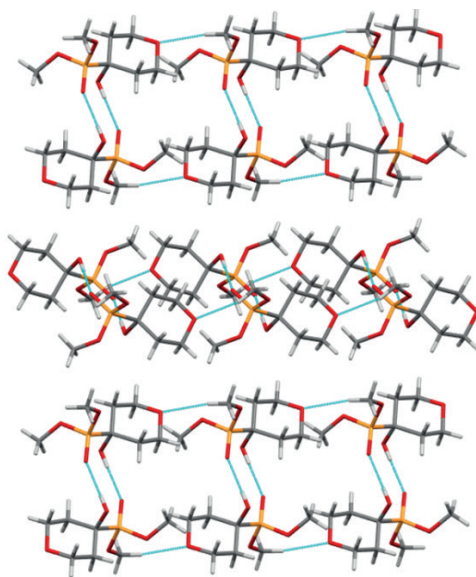


Рисунок 2. Кристаллическая структура 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ола (4)

Кристаллографические данные: кристаллы соединения (5) ($C_7H_{15}O_4PS$, $M = 226.22$) моноклинные. При 150 К получены следующие параметры ячейки: $a = 8.4555(3)$, $b = 11.7974(4)$, $c = 10.4362(3)\text{\AA}$, $\beta = 95.689(1)^\circ$ $V = 1035.91(6)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/n$, $d_{\text{выч}} = 1.451 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $\mu = 0.449 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 480$. Данные получены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST с детектором PHOTON II CCD [графитовый монохроматор, $1(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование], $2\theta < 76,8^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.038$. Было измерено 53399 отражений, из них 5638 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 4990, окончательные значения факторов расходимости R 0.0417, wR_2 0.1125, $\text{GOF} = 0.76$, число определяемых параметров 121. (Табл.1.)

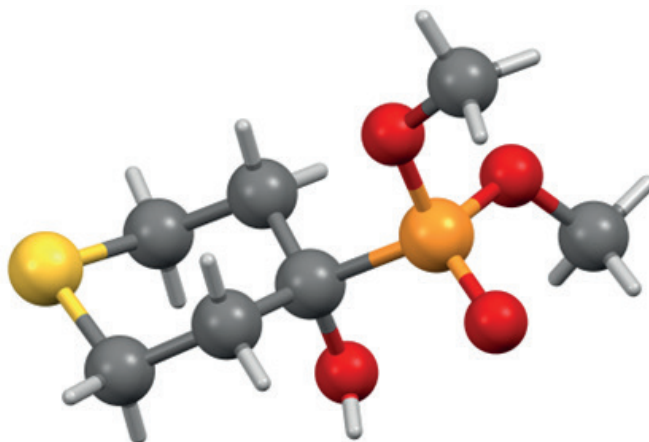


Рисунок 3. Геометрия молекулы 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ола в кристалле (5)

Соединение 4-диметоксифосфорилтетрагидротиопиран-4-ол кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$. Тетрагидротиопирановый гетероцикл имеет конформацию «кресло», гидроксильная группа при атоме углерода, противоположном атому кислорода, занимает аксиальное положение, а диметилфосфорильный заместитель – экваториальное.

За счет межмолекулярных взаимодействий О-Н...О-типа образуются димеры.

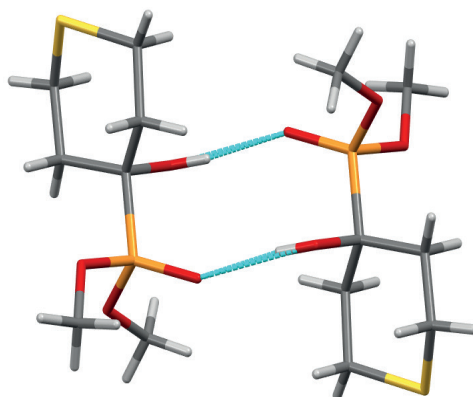


Рисунок 4. Кристаллическая структура 4-диметоксифосфорилтетрагидротиопиран-4-ола (5)

Таблица 1 - Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа:

Параметр	4	5
Эмпирическая формула	$C_7H_{15}O_5P$	$C_7H_{15}O_4PS$
Формульный вес	210.16	226.22
Сингония	моноклин	моноклин
Излучение, длина волны, Å	MoK $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073$	
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a, b, c , Å	8.4703(3), 17.7231(6), 7.1241(2)	8.4555(3), 11.7974(4), 10.4362(3)
Объем, Å 3	984.26(6)	1035.91(6)
Z	4	4
$d_{\text{выч}}$, г/см 3	1.418	1.451
Коэффициент поглощения, мм $^{-1}$	0.269	0.449
Область съемки, θ , град.	2θ	2θ
$I_{\text{измер.}} / I_{\text{hkl}}$ независ.	57552/5376	53399/5638
GOF	0.68	0.76
R	0.00332	0.0417
wR_2	0.0993	0.1125
Число уточняемых параметров	121	121
Число наблюдаемых отражений	4666	4990

Сбор и индексирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки, коррекция поглощения, учет систематических ошибок и определение параметров пространственной группы проводились с использованием программного пакета APEX2 (APEX2 (Version 2.1), 2006). Коррекцию поглощения выполняли

с применением программы SADABS (Sheldrick, 1997). Решение и уточнение структуры осуществляли с помощью программы SHELX (Sheldrick, 2014). Параметры атомного смещения для всех неводородных атомов уточнялись анизотропно, а атомы водорода были рассчитаны геометрически и уточнены по модели «наездника».

Заключение. Методом рентгеноструктурного анализа определена геометрия молекулы 4-диметоксифосфорилтетрагидропиран-4-ола, 4-диметоксифосфорилтетра-гидротиопиран-4-ола и их кристаллическая структура. Приведены кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа.

Химия α -оксифосфонатов гетероциклического ряда продолжает свое развитие с возникновением новых данных об их биологической активности (Dzhiembaev, 2023) (Baitasheva et al., 2024) и их структурных модификации. Проведённые исследования демонстрируют, что применение современных методов рентгеноструктурного анализа позволяет по-новому рассматривать классические задачи химии фосфорорганических соединений, формируя основу для дальнейшего развития данного направления. Полученные результаты существенно расширяют представления о реакционной способности и стереохимии α -оксифосфонатов, а также дополняют имеющиеся данные об их спектральных и кристаллографических характеристиках. Интерпретация рентгеноструктурных данных исследованных соединений вносит вклад в понимание структурных особенностей α -оксифосфонатов и их производных, что открывает перспективы для последующих фундаментальных и прикладных исследований в этой области.

Литература

- APEX2 (Version 2.1) (Version Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc.). (2006) [Computer software].
- Baitasheva G., Mussina A., Medeuova G., Kuandykova A., Imanova E., Sartayeva A., Zhamanbayeva K., & Umbetulla A. (2024) Dynamics of germination of vegetable seeds when using dimethyl (1-hydroxy-1-phenylethyl) phosphonate as an accelerator. *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 22(4). — P. 889–897. <https://doi.org/10.22124/CJES.2024.8138>
- Dzhiembaev B.Zh. (2023) Use of dimethyl (1-hydroxy-1-phenylethyl) phosphonate as a vegetable culture growth stimulant (National institute of intellectual property Patent No. 8460).
- Engel R. (1988) Phosphorus Addition at sp^2 Carbon. *Org. React.*, 36. — P. 172. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or036.02>
- Lee K.L., Feld J., Hume P., Shnel T., & Leitao E. (2021) The Synthesis and Mechanistic Considerations of a Series of Ammonium Monosubstituted HPhosphonate Salts. *Chemistry A European J*, 27(2). — P. 815. <https://doi.org/10.1002/chem.202003090>
- Li P. H., Wang G.W., Zhu X.J., & Wang L. (2019) Magnetic nanoparticle-supported eosin Y ammonium salt: An efficient heterogeneous catalyst for visible light oxidative C–C and C–P bond formation. *Tetrahedron*, 75. — P. 3448–3455. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.04.071>
- Montchamp J.L. (2005) Recent advances in phosphorus–carbon bond formation: Synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(10). — P. 2388. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.10.005>
- Nifantev E.E. (1978) Chemistry of Phosphinylidene Compounds—Advances and Prospects of Development. *Russ. Chem. Rev.*, 47(9). — P. 835–858. <https://doi.org/10.1070/RC1978v047n09ABEH002278>
- Purohit A.K., Pardasani D., Kumar D.R., Goud D.R., Jain R., & Dubey D.K. (2015) A single-step

one pot synthesis of dialkyl fluorophosphates from dialkylphosphites. *Tetrahedron Letters*, 56(31). — P. 4593–4595. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.06.014>

Sevrain C.M., Berchel M., Couthon H., & Jaffrès P. (2017) Phosphonic acid: Preparation and applications. *BJOC - Phosphonic Acid: Preparation and Applications*, 13. — P. 2186–2213. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.219>

Sheldrick G.M. (1997) SHELX-97. [Computer software]. University of Göttingen.

Sheldrick G.M. (2014) *Acta Crystallogr.*, 3.

Sobkowski M.K., & Kraszewski A. (2014) Recent Advances in H-Phosphonate Chemistry. Part 1. H-Phosphonate Esters: Synthesis and Basic Reactions. *Top. Curr. Chem.*, 361, 137–177. https://doi.org/10.1007/128_2014_562

Sun Z., Xiao L., Chen Y., Wang J., Zeng F., Zhang H., Zhang J., Yang K., & Hu J. (2023) Constructive On-DNA Abramov Reaction and Pudovik Reaction for DEL Synthesis. *ACS Med Chem Lett.*, 14(4). — P. 473–478. <https://doi.org/10.1021/acsmchemlett.3c00022>

Szalai Z., Balogh P.A., & Keglevich G. (2025) Unexpected Reaction of Dialkyl α -Hydroxybenzylphosphonates with Dialkyl Phosphites and a Few Related Reactions. *The Journal of Organic Chemistry*, 90. — P. 439–447. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.4c02355>

Zhou Y., Yin S., Gao Y., Zhao Y., Goto M., & Han L.B. (2010) Selective P-P and P-O-P Bond Formations through Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Dehydrogenative Couplings of H-Phosphonates. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38). — P. 6852–6855. <https://doi.org/10.1002/anie.201003484>

Аппазов Н.О., Ахагаев Н.А., Джембаев Б.Ж., Барамысова Г.Т., Сапарова Г.Т., & Тусипова У.С. (2015) Исследование рострегулирующей активности оксифосфонатов тетрагидропиранового и тетрагидротиопиранового рядов. *Известия Национальной Академии Наук Республики Казахстан Серия Химии и Технологии*, 6(414). — P. 48–52.

References

APEX2 (Version 2.1) (Version Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc.). (2006). [Computer software]. (in English)

Baitasheva G., Mussina A., Medeuova G., Kuandykova A., Imanova E., Sartayeva A., Zhamanbayeva K., & Umbetulla A. (2024) Dynamics of germination of vegetable seeds when using dimethyl (1-hydroxy-1-phenylethyl) phosphonate as an accelerator. *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 22(4). — P. 889–897. <https://doi.org/10.22124/CJES.2024.8138> (in English)

Dzhiembaev B.Zh. (2023) Use of dimethyl (1-hydroxy-1-phenylethyl) phosphonate as a vegetable culture growth stimulant (National institute of intellectual property Patent No. 8460) (in English)

Engel R. (1988) Phosphorus Addition at sp² Carbon. *Org. React.*, 36. — P. 172. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or036.02> (in English)

Lee K.L., Feld J., Hume P., Shnel T., & Leitao E. (2021) The Synthesis and Mechanistic Considerations of a Series of Ammonium Monosubstituted HPhosphonate Salts. *Chemistry A European J*, 27(2). — P. 815. <https://doi.org/10.1002/chem.202003090> (in English)

Li P. H., Wang G. W., Zhu X. J., & Wang L. (2019) Magnetic nanoparticle-supported eosin Y ammonium salt: An efficient heterogeneous catalyst for visible light oxidative C–C and C–P bond formation. *Tetrahedron*, 75. — P. 3448–3455. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.04.071> (in English)

Montchamp J.L. (2005) Recent advances in phosphorus–carbon bond formation: Synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(10). — P. 2388. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.10.005> (in English)

Nifantev E.E. (1978) Chemistry of Phosphinylidene Compounds—Advances and Prospects of Development. *Russ. Chem. Rev.*, 47(9). — P. 835–858. <https://doi.org/10.1070/RC1978v047n09ABEH002278> (in English)

Purohit A.K., Pardasani D., Kumar D.R., Goud D.R., Jain R., & Dubey D.K. (2015) A single-step one pot synthesis of dialkyl fluorophosphates from dialkylphosphites. *Tetrahedron Letters*, 56(31). — P. 4593–4595. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.06.014> (in English)

Sevrain C.M., Berchel M., Couthon H., & Jaffrès P. (2017) Phosphonic acid: Preparation and applications. *BJOC - Phosphonic Acid: Preparation and Applications*, 13. — P. 2186–2213. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.219> (in English)

Sheldrick G.M. (1997) SHELX-97. [Computer software]. University of Göttingen. (in English)

Sheldrick G.M. (2014) Acta Crystallogr., 3. (in English)

Sobkowski M.K., & Kraszewski A. (2014) Recent Advances in H-Phosphonate Chemistry. Part 1. H-Phosphonate Esters: Synthesis and Basic Reactions. Top. Curr. Chem., 361, 137–177. https://doi.org/10.1007/128_2014_562 (in English)

Sun Z., Xiao L., Chen Y., Wang J., Zeng F., Zhang H., Zhang J., Yang K., & Hu J. (2023) Constructive On-DNA Abramov Reaction and Pudovik Reaction for DEL Synthesis. ACS Med Chem Lett., 14(4). —P. 473–478. <https://doi.org/10.1021/acsmchemlett.3c00022> (in English)

Szalai Z., Balogh P.A., & Keglevich G. (2025) Unexpected Reaction of Dialkyl α -Hydroxybenzylphosphonates with Dialkyl Phosphites and a Few Related Reactions. The Journal of Organic Chemistry, 90. — P: 439–447. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.4c02355> (in English)

Zhou Y., Yin S., Gao Y., Zhao Y., Goto M., & Han L.B. (2010) Selective P-P and P-O-P Bond Formations through Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Dehydrogenative Couplings of H-Phosphonates. Angewandte Chemie International Edition, 49(38). — P. 6852–6855. <https://doi.org/10.1002/anie.201003484> (in English)

Appazov, N.O., Ahataev, N.A., Dzhiembaev, B.Zh., Baramysova, G.T., Saparova, G.T., & Tusipova, U.S. (2015) «Issledovanie rostregulirujushhej aktivnosti oksifosfonatov tetragidropiranovogo i tetragidrotiopiranovogo rjadov» [Research of growth-regulatory activity of oxyphosphonates tetrahydropyranic and tetrahydrotiopyranic series]. — Izvestija Nacional'noj Akademii Nauk Respubliki Kazahstan Serija Himii i Tehnologii, 6(414). — P. 48–52. (in Russian)

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.305>

FTMP 31.01. 01

ӘОЖ 543.544-414

© R.M. Kudaibergenova*, S.A. Orynbayev, E.A. Baibazarova, K.B. Bulekbayeva,
G.A. Seitbekova, 2025.

Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan.

E-mail: rm.kudajbergenova@dulaty.kz

TECHNOLOGICAL PATHWAYS FOR SUSTAINABLE WASTEWATER TREATMENT

Kudaibergenova Rabiga Musaparovna — PhD, Department of Chemistry and Chemical Technology, M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: rm.kudajbergenova@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0759-1539>;

Orynbayev Seitzhan Aueszhanovich — PhD, Department of Chemistry and Chemical Technology, M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: sa.orynbayev@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0002-5077-7219>;

Baibazarova Elvira Adilbekovna — master of chemistry, Department of Chemistry and Chemical Technology, M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: ea.baibazarova@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7059-9093>;

Bulekbayeva Kamila Baltabaevna — Candidate of Technical Sciences, Taraz University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: Nurhat2000@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1747-179X>;

Seitbekova Gulnaziya Atashbekovna — Candidate of Technical Sciences, Department of Chemistry and Chemical Technology, Taraz University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: ga.seitbekova@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7087-7180>.

Abstract. Wastewater treatment is undergoing a transformation from conventional approaches toward integrated and sustainable solutions that address pollution control, energy efficiency, and resource recovery. This study analyzes advanced and innovative technologies with emphasis on their applicability under Kazakhstan’s conditions, where outdated infrastructure, high operational costs, and sludge management remain persistent challenges. The methodology combined comparative analysis of recent international publications (2018–2025) with national reports and pilot data, assessing technologies by removal efficiency, energy demand, cost, and technological maturity. The results demonstrate that advanced oxidation processes (AOPs) achieve more than 80–90% removal of pharmaceutical contaminants, with plasma-assisted and solar-driven systems emerging as scalable options. Hybrid membrane bioreactors (MBRs and AnMBRs) show 20–30% reductions in membrane fouling and improved recovery of water and nutrients. Nanomaterials, particularly carbon- and metal-oxide composites, exhibit adsorption capacities above 500 mg/g and provide additional antimicrobial functionality.

Digital technologies, including artificial intelligence (AI), Internet of Things (IoT), and digital twins, support predictive monitoring and reduce energy consumption by up to 20%. In Kazakhstan, approximately 40% of wastewater treatment plants require full reconstruction, while energy expenditures account for 35–40% of operational budgets. Nevertheless, pilot projects indicate promising outcomes: combined dewatering and stabilization processes in Almaty reduced sludge volumes by over 70%, and hybrid MBR–AOP systems successfully eliminated pharmaceuticals such as naproxen and bisphenol A with efficiencies above 85%. Overall, the findings confirm that no single technology can address the complexity of wastewater management. Progress depends on integrating hybrid, digital, and decentralized solutions that combine efficiency with adaptability, forming a pathway toward sustainable wastewater treatment tailored to regional needs.

Keywords: Wastewater treatment, Modern technologies, Membrane filtration, Adsorption, Advanced oxidation processes, Water quality, Membrane filtration

***Acknowledgments:** The authors would like to acknowledge the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under Grant No. BR24992867 Development of resource-saving technologies for the development and management of the water sector and processing industry in Kazakhstan, establishment of an innovative engineering center*

© Р.М. Құдайбергенова, С.А. Орынбаев, Е.А. Байбазарова,
Қ.Б. Бөлекбаева, Г.А. Сейтбекова, 2025.

М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан.
E-mail: rm.kudajbergenova@dulaty.kz

АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ТҰРАҚТЫ ТАЗАРТУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖОЛДАРЫ

Құдайбергенова Рабиға Мусапаровна — PhD, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,

E-mail: rm.kudajbergenova@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0759-1539>;

Орынбаев Сейтжан Ауесжанович — PhD, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,

E-mail: sa.orynbayev@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0002-5077-7219>;

Байбазарова Эльвира Адильбековна — химия магистрі, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,

E-mail: ea.baibazarova@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7059-9093>;

Бөлекбаева Камила Балтабаевна — техника ғылымдарының кандидаты, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,

E-mail: Nurhat2000@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1747-179X>;

Сейтбекова Гүлназия Аташбековна — техника ғылымдарының кандидаты, М.Х. Дулати атындағы Тараз университетінің «Химия және химиялық технология» кафедрасы, Тараз, Қазақстан,

E-mail: ga.seitbekova@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7087-7180>.

Аннотация. Ағынды суларды тазарту саласы бүгінде дәстүрлі тәсілдерден интеграцияланған және тұрақты шешімдерге қарай бет бұруда. Бұл өзгерістер

тек ластағыштарды жоюмен шектелмей, энергия тиімділігі мен ресурстарды қайта қалпына келтіруді де қамтиды. Зерттеу Қазақстан жағдайында қолдануға болатын озық технологияларды талдауға бағытталған, себебі мұнда ескірген инфрақұрылым, жоғары операциялық шығындар және шламды басқару негізгі проблемалар болып қала береді. Әдістеме ретінде 2018–2025 жылдардағы халықаралық жарияланымдар мен ұлттық есептерге салыстырмалы талдау жасалды, технологиялар тиімділігі, энергия шығыны, құны және технологиялық жетілу деңгейі бойынша бағаланды. Нәтижелер көрсеткендей, алдыңғы қатарлы тотығу процестері (AOPs) фармацевтикалық ластағыштарды 80–90%-дан астам тиімділікпен жоя алады, ал плазмалық және күн энергиясымен жұмыс істейтін жүйелер ауқымды қолдануға перспективалы. Гибридті мембраналық биореакторлар (MBR және AnMBR) мембранадағы ластануды 20–30%-ға азайтып, су мен қоректік заттарды қалпына келтіруді арттырады. Көміртекті және металлоксидті наноматериалдар 500 мг/г-нан жоғары адсорбциялық қабілетке ие және қосымша антимикробтық қасиеттер көрсетеді. Сандық технологиялар, соның ішінде жасанды интеллект (AI), заттар интернеті (IoT) және цифрлық егіздер, болжамды мониторингті қамтамасыз етіп, энергия тұтынуды 20%-ға дейін азайтады. Қазақстанда ағынды суларды тазарту қондырғыларының шамамен 40%-ы толық реконструкцияны қажет етеді, ал энергия шығындары операциялық бюджеттердің 35–40%-ын құрайды. Дегенмен, пилоттық жобалар оң нәтижелер беруде: Алматыдағы шламды сусыздандыру және тұрақтандыру процестері көлемді 70%-дан астам қысқартты, ал гибридті MBR–AOP жүйелері напроксен мен бисфенол А сияқты фармацевтикалық заттарды 85%-дан жоғары тиімділікпен жойды. Жалпы алғанда, зерттеу нәтижелері сарқынды суларды басқарудың күрделі мәселелерін бір ғана технологиямен шешу мүмкін еместігін көрсетеді. Тек гибридті, сандық және децентрализованған шешімдерді үйлестірген жағдайда ғана тиімді әрі аймақтық ерекшеліктерге бейімделген тұрақты тазарту жүйелерін құруға болады.

Түйін сөздер: ағынды суларды тазарту, заманауи технологиялар, мембраналық фильтрация, адсорбция, заманауи тотығу процестері, судың сапасы, мембраналық фильтрация

© Р.М. Кудайбергенова, С.А. Орынбаев, Е.А. Байбазарова,
К.Б. Булекбаева, Г.А. Сейтбекова, 2025.

Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан.
E-mail: rm.kudajbergenova@dulaty.kz

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПУТИ УСТОЙЧИВОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Кудайбергенова Рабига Мусапоровна — PhD, Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,

E-mail: rm.kudajbergenova@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0003-0759-1539>;

Орынбаев Сейтжан Ауесжанович — PhD, Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,

E-mail: sa.orynbayev@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0002-5077-7219>;

Байбазарова Эльвира Адильбековна — магистр химии, Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,

E-mail: ea.baibazarova@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7059-9093>;

Булекбаева Камила Балтабаевна — кандидат технических наук, Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,

E-mail: Nurhat2000@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1747-179X>;

Сейтбекова Гульназия Аташбековна — кандидат технических наук, кафедра химии и химической технологии, Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,

E-mail: ga.seitbekova@dulaty.kz, <https://orcid.org/0000-0001-7087-7180>.

Аннотация. Очистка сточных вод переживает переход от традиционных методов к интегрированным и устойчивым решениям, которые охватывают не только удаление загрязнителей, но и повышение энергоэффективности, а также восстановление ресурсов. Цель исследования – анализ современных и инновационных технологий с акцентом на их применимость в условиях Казахстана, где остро стоят проблемы изношенной инфраструктуры, высоких эксплуатационных затрат и неразвитого управления осадком. Методология включала сравнительный анализ международных публикаций за 2018–2025 гг., национальных отчётов и пилотных данных с оценкой технологий по эффективности, энергозатратам, стоимости и степени технологической зрелости. Результаты показывают, что передовые окислительные процессы (AOPs) обеспечивают более 80–90% удаления фармацевтических загрязнителей, при этом плазменные и солнечные системы демонстрируют перспективы масштабного внедрения. Гибридные мембранные биореакторы (MBR и AnMBR) снижают загрязнение мембран на 20–30% и повышают ресурсосбережение. Наноматериалы, особенно углеродные и металлоксидные композиты, обладают адсорбционной ёмкостью свыше 500 мг/г и проявляют антимикробные свойства. Цифровые технологии, включая искусственный интеллект (AI), интернет вещей (IoT) и цифровых двойников, позволяют прогнозировать загрязнение, оптимизировать мониторинг и снижать энергопотребление до 20%. В Казахстане около 40% очистных сооружений нуждаются в полной реконструкции, а энергозатраты составляют 35–40% бюджетов предприятий. Тем не менее пилотные проекты демонстрируют успехи: комбинированные процессы обезвоживания и стабилизации в Алматы сократили объём осадка более чем на 70%, а гибридные системы MBR–AOP удалили такие вещества, как напроксен и бисфенол А, с эффективностью выше 85%. Таким образом, ни одна технология не способна полностью решить комплексные задачи очистки сточных вод. Перспективным направлением является интеграция гибридных, цифровых и децентрализованных решений, адаптированных к региональным условиям, что обеспечивает переход к устойчивому управлению сточными водами.

Ключевые слова: очистка сточных вод, современные технологии, мембранная фильтрация, адсорбция, современные процессы окисления, качество воды, мембранная фильтрация

1. Introduction. Globally, the treatment of wastewater is becoming an increasingly critical issue as urbanization, industrialization, and population growth amplify pressures on water resources. Emerging pollutants—including pharmaceutical residues, personal care products, and microplastics—are now recognized as serious environmental and public health threats due to their persistence, toxicity, and resistance to conventional treatment. At the same time, the energy demands and operational costs of wastewater treatment plants (WWTPs) are rising, making it essential to adopt more efficient, sustainable, and resource-oriented technologies (Stefaniak et al., 2025; Predictive Control of WWTPs, 2025).

In Kazakhstan, these global challenges are compounded by regional and infrastructural factors. A significant portion of existing WWTPs dates back to Soviet-era construction, many operating under substandard or outdated technologies, which reduces efficiency in dealing with modern contaminants. Uneven water resource distribution exacerbates the issue, especially in semi-arid zones and regions dependent on transboundary rivers. According to recent policy documents, water demand could outstrip supply by 2040 unless management, infrastructure, and treatment capacity are improved. Additionally, sludge management, energy use, and regulatory enforcement remain weak (Sk.kz, 2024; Trade.gov “Kazakhstan – Environmental Technologies”, 2023).

The scientific novelty of this research lies in a systematic comparative analysis of state-of-the-art wastewater treatment technologies, with a specific focus on their technical effectiveness, energy and cost efficiency, environmental sustainability, and, crucially, their feasibility of implementation under Kazakhstani conditions. Rather than merely reviewing existing methods, this study aims to assess which technologies are currently the most promising for local deployment, considering economic, regulatory, and environmental constraints.

Objective: The purpose of this research is to identify and prioritize prospective directions for wastewater treatment in Kazakhstan, based on comparative evaluation of technologies in terms of removal efficiency (especially for emerging pollutants), energy consumption, cost, sustainability, and adaptability.

2. Materials and Methods

2.1 Comparative Framework

This study applied a structured analytical framework to evaluate the current state and future prospects of wastewater treatment technologies. To minimize bias, studies were selected according to their relevance to four predefined technology categories: (i) advanced oxidation processes (AOPs), (ii) membrane technologies, (iii) nanomaterial-based and adsorption systems, and (iv) digital and smart control platforms. Additional cross-cutting categories included resource recovery approaches (anaerobic digestion, bioelectrochemical systems) and decentralized solutions (containerized or modular units).

2.2 Evaluation Criteria

Each technology was assessed against a set of multi-dimensional criteria, reflecting both global applicability and regional feasibility for Kazakhstan:

Pollutant removal efficiency – capacity to eliminate conventional pollutants (COD,

BOD, suspended solids) as well as micropollutants such as pharmaceuticals, dyes, heavy metals, and microplastics.

Energy demand and operational costs – measured in terms of kWh per m³ of treated water or relative savings compared to conventional activated sludge systems.

Capital cost and scalability – including feasibility of retrofitting into existing treatment plants versus requirement for new infrastructure.

Technological maturity – classified according to Technology Readiness Levels (TRLs) and evidence of pilot or full-scale deployment.

Sustainability and environmental impact – life cycle considerations, sludge generation, potential for circular economy integration (nutrient or energy recovery).

Where available, quantitative performance indicators such as pollutant removal percentages, energy intensity, and cost per cubic meter were extracted directly from primary sources and tabulated for comparison.

This dual approach—combining international evidence with regional case studies—allowed identification of both universal trends and local constraints (e.g., aging infrastructure, high salinity of influent, uneven distribution of resources, and shortage of skilled personnel).

In addition to secondary data analysis, this work incorporates the authors' own experimental results as supporting evidence for innovative solutions in the field of advanced sorbents and functional materials. These works demonstrate practical advances in the development of composite sorbents and surface-engineered materials that combine adsorption capacity, hydrophobicity, and magnetic recovery, thereby addressing two key challenges: (i) removal of emerging pollutants such as pharmaceuticals and microplastics, and (ii) enabling energy- and cost-efficient recovery of sorbents.

2.3 Synthesis and Comparative Analysis

All collected data were systematically synthesized to generate a comparative overview of technology strengths, weaknesses, opportunities, and threats (SWOT). The outcomes of this methodology provided the basis for Table 1, which summarizes the main problems of the wastewater sector in Kazakhstan alongside technological and institutional solutions at varying stages of maturity (pilot, adaptable, established).

3. Results and Discussion

3.1. Comparative Characteristics of Wastewater Treatment Technologies

The comparative assessment of wastewater treatment technologies highlights both the maturity of conventional processes and the growing need for advanced and hybrid approaches to address emerging pollutants and sustainability challenges. Table 1 summarizes the key features of different treatment methods, including removal efficiencies, energy demand, and applicability in the context of Kazakhstan.

Table 1. Comparative evaluation of wastewater treatment technologies

Technology	Removal of conventional pollutants (BOD/ COD, SS), %	Removal of micropollutants (pharmaceuticals, pesticides), %	Removal of microplastics, %	Energy demand (typical), kWh·m ⁻³	Capital cost	Operational complexity
Primary mechanical (screens, grit chambers, primary clarifier)	30–60	<10	20–50 (size-dependent)	0.01–0.05	Low	Low
Conventional activated sludge	70–90	10–40	30–60	0.3–0.6	Medium	Medium–High (aeration)
Membrane bioreactor (MBR)	90–98	30–70	80–95	0.6–1.2	High	High (fouling control)
Anaerobic MBR (AnMBR)	80–95	20–50	40–70	Low to net positive (~0.1...0.2)	High	High (biogas handling)
NF / RO (pressure membranes)	95–99 (dissolved)	80–99	≈99	1.5–6.0	High	High
Advanced oxidation processes (AOPs: UV/H ₂ O ₂ , photo-Fenton, persulfate)	Variable (supports COD/BOD degradation)	60–95	10–40 (not primary target)	0.2–2.0	Medium–High	Medium–High (chemical handling)
Adsorption (GAC, biochar, nanocomposites, MOFs)	50–95	50–95	Variable (sorbent-dependent)	Low	Low–Medium	Medium (replacement/regeneration needed)
Photocatalytic / photo-active composites	40–90 (light-dependent)	50–90	10–50	Low–Medium (can use solar)	Medium	Medium
Bioelectrochemical systems (MFC, MEC)	30–70	10–60	Low–Medium	Low to net energy-positive	Medium–High	High
Hybrid systems (e.g., MBR + AOP, membrane + adsorption)	90–99	70–99	80–99	0.8–3.0 (combined)	Very High	Very High
Decentralized / modular containerized units	Variable (40–95)	Variable	Variable	Low–Medium	Low–Medium	Medium
Digital & AI optimization (not a treatment per se)	—	—	—	Reduces energy by 10–30%	Low–Medium	Medium

Mechanical and physicochemical treatment. Primary treatment (screens, grit

chambers, sedimentation) provides effective removal of coarse solids and suspended matter, achieving 30–60% BOD/COD reduction. However, its performance against pharmaceuticals, pesticides, and microplastics remains negligible (<10%) (Spellman, 2021; Qasim, 2017). Coagulation–flocculation and sedimentation enhance suspended solids removal, but they are similarly limited in addressing trace contaminants. Their low cost and energy demand ($\sim 0.01\text{--}0.05\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) make them indispensable as a first treatment stage, but insufficient to meet modern effluent standards without advanced polishing steps.

Membrane technologies. Membrane-based systems—including ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), and reverse osmosis (RO)—are widely recognized for their ability to remove dissolved salts, pharmaceuticals, and microplastics, with efficiencies often exceeding 95% (Kim et al., 2024; Zhang et al., 2025). Nevertheless, their deployment is hindered by high energy demand ($1.5\text{--}6.0\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) and fouling issues. Hybrid systems such as membrane bioreactors (MBRs) have shown 90–98% COD/BOD removal and 80–95% microplastic retention (Iorhemen et al., 2016; Mercer et al., 2024). Anaerobic MBRs (AnMBRs) further provide energy recovery through biogas production, though they remain at pilot or demonstration scale (TRL 6–8) (Vymazal, 2021).

Advanced oxidation processes (AOPs). AOPs such as UV/H₂O₂, photo-Fenton, and persulfate activation demonstrate high efficiency in degrading recalcitrant organics and pharmaceuticals, often reaching 60–95% removal (Miklos et al., 2018; Satyam & Patra, 2025). Novel plasma-assisted and solar-driven AOPs have been highlighted as scalable solutions, particularly relevant for regions with high solar irradiation (Materials Advances, 2025). However, their high operational costs, chemical input requirements, and moderate energy consumption ($0.2\text{--}2.0\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) remain barriers to large-scale application.

Biological processes. The activated sludge process remains the backbone of global wastewater treatment, achieving 70–90% COD/BOD removal but only 10–40% removal of pharmaceuticals and micropollutants (Ahmed et al., 2017). Innovations such as MBRs and AnMBRs improve effluent quality while enabling energy and nutrient recovery. Still, challenges such as membrane fouling, operational complexity, and high capital cost persist, though fouling-resistant membranes and automated monitoring systems are mitigating factors (Kim et al., 2024; Kanafin et al., 2023).

Overall comparative perspective. The evidence suggests that no single technology is sufficient to address the complexity of modern wastewater streams. Conventional mechanical and biological systems provide essential baseline treatment, but advanced polishing steps—particularly AOPs, membranes, and nanomaterial-based adsorbents—are needed to achieve high standards and remove emerging contaminants. For Kazakhstan, where many treatment plants are outdated and energy costs remain high, the integration of hybrid systems (e.g., MBR + AOP), resource recovery options, and modular decentralized solutions represents the most viable pathway forward (Osmanov et al., 2024; Abdirova et al., 2023; Torekhanova et al., 2023).

3.2. Process Integration and Treatment Stages

Modern wastewater treatment increasingly relies on integration of processes rather

than stand-alone technologies. The sequential structure of a treatment train—from preliminary mechanical removal to advanced physicochemical and digital optimization—ensures compliance with regulatory standards while addressing emerging pollutants. Figure 1 illustrates this systematic approach.

At the primary stage, mechanical screening and sedimentation remove coarse solids and grit, providing 30–60% BOD/COD reduction (Spellman, 2021; Qasim, 2017). This baseline treatment is essential but insufficient for current environmental demands.

The secondary stage, typically activated sludge or biological reactors, remains the backbone of treatment worldwide, achieving 70–90% removal of organic pollutants but limited efficiency against micropollutants (Ahmed et al., 2017). The integration of membrane bioreactors (MBRs) and anaerobic MBRs (AnMBRs) enhances removal performance while enabling resource recovery (Iorhemen et al., 2016; Kanafin et al., 2023).

At the tertiary and advanced stages, processes such as advanced oxidation (AOPs), membrane filtration (UF, NF, RO), and adsorption with nanomaterials play a crucial role in eliminating pharmaceuticals, pesticides, and microplastics (Miklos et al., 2018; Kim et al., 2024; Zhang et al., 2025). Recent innovations, including plasma-assisted and solar-driven AOPs, have demonstrated high efficiency with potential for large-scale application (Satyam & Patra, 2025; Materials Advances, 2025).

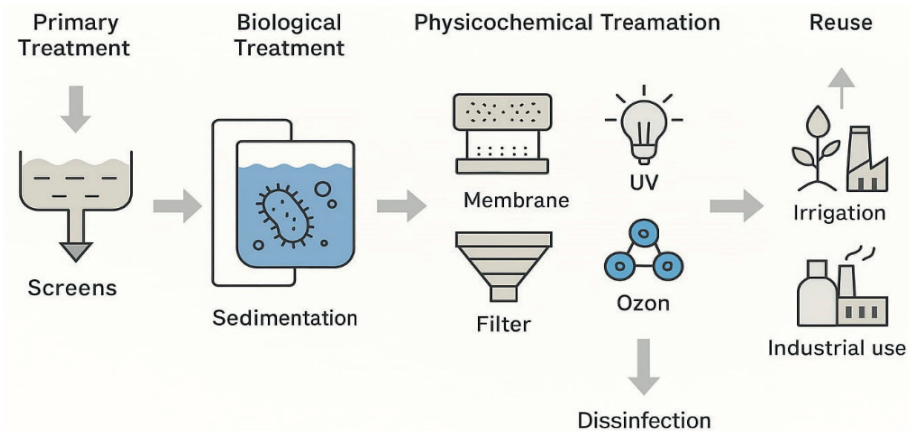


Figure 1 Modern wastewater treatment process

Finally, disinfection and reuse stages—using UV or ozone—ensure pathogen control, while treated effluents are increasingly directed toward irrigation, industrial reuse, or aquifer recharge (Vymazal, 2021). In parallel, sludge management and resource recovery (biogas, phosphorus, and nutrient recycling) transform wastewater treatment plants into integrated resource recovery facilities (Osmanov et al., 2024; Abdirova et al., 2023).

The integration of these stages highlights the ongoing paradigm shift from linear “end-of-pipe” approaches to circular and intelligent systems, where treatment, monitoring, and resource recovery are combined into adaptive, efficient, and regionally tailored solutions (Corominas et al., 2018; Zhang et al., 2023).

3.2. Innovative Approaches

The rapid evolution of wastewater treatment technologies has moved beyond conventional biological and physicochemical solutions toward hybrid, nanomaterial-based, and digital innovations. These approaches not only improve removal efficiencies for conventional and emerging contaminants but also enhance the adaptability and resilience of treatment systems. Figure 1 illustrates the structure of a modern treatment process, where innovative technologies can be integrated across different stages to maximize performance.

Hybrid systems (MBR + AOPs). One of the most effective trends is the integration of membrane bioreactors (MBRs) with advanced oxidation processes (AOPs). This combination addresses the limitations of biological systems in removing recalcitrant micropollutants and pharmaceuticals. Laboratory studies in Kazakhstan have shown that MBR–AOP hybrids achieve high removal efficiencies for compounds such as naproxen, bisphenol A, and sulfamethoxazole (Kanafin et al., 2023). Globally, innovations in solar-driven photocatalysis, plasma-assisted AOPs, and catalyst engineering are expanding the scalability of such systems (Satyam & Patra, 2025; Miklos et al., 2018). These findings demonstrate that hybridization enhances both pollutant degradation and system reliability.

Nanomaterials for adsorption and disinfection. Nanotechnology offers transformative opportunities for wastewater remediation. Carbon-based nanomaterials, metal-oxide nanoparticles, and MOF-based composites exhibit exceptional adsorption capacities for pharmaceuticals, dyes, and heavy metals, while some also provide antimicrobial activity (Applied Sciences, 2024; Nanomaterials, 2024). For example, graphene-based and magnetic nanocomposites have been demonstrated as multifunctional sorbents capable of simultaneous oil/water separation and microbial inactivation (Kudaibergenova et al., 2024). These advanced materials provide pathways for compact, high-performance treatment units, particularly relevant for decentralized systems in Kazakhstan.

Smart and digital technologies (digital twins, IoT, AI). As treatment systems become increasingly complex, digitalization is essential for optimizing operations. Artificial intelligence (AI), machine learning, and digital twin models enable real-time monitoring, predictive fouling control, and energy optimization (Corominas et al., 2018; Zhang et al., 2023). IoT-enabled sensors facilitate online pollutant tracking and automatic adjustments in treatment parameters, thereby reducing operational risks. Pilot initiatives in Kazakhstan, such as the deployment of automated monitoring in Almaty and Nur-Sultan WWTPs, illustrate the first steps toward smart water infrastructure adapted to regional contexts.

Taken together, these innovative approaches shift wastewater treatment from static “end-of-pipe” solutions to adaptive, intelligent, and resource-oriented systems. By strategically integrating hybrid technologies, nanomaterial-based solutions, and digital tools, WWTPs can simultaneously improve pollutant removal, enhance energy efficiency, and create opportunities for water reuse and resource recovery (Luo et al., 2020; Gao et al., 2022).

Wastewater management in Kazakhstan reflects both the opportunities and the

challenges of transitioning toward sustainable practices in a rapidly developing region. According to recent national reports, more than 40% of existing wastewater treatment plants (WWTPs) require reconstruction or significant modernization due to outdated infrastructure and insufficient compliance with current environmental standards (Ministry of Ecology of the Republic of Kazakhstan, 2023). Many facilities still rely on conventional mechanical and biological processes, which are effective against standard pollutants but show limited efficiency in removing pharmaceuticals, microplastics, and other micropollutants that are increasingly present in industrial and municipal wastewater streams (OECD, 2022).

3.3. Wastewater Treatment Infrastructure in Kazakhstan

Kazakhstan faces considerable challenges in wastewater treatment due to its aging infrastructure and uneven implementation of modern technologies. National reports indicate that approximately 40% of wastewater treatment plants (WWTPs) require full reconstruction, while around 35% are in satisfactory condition and only 25% represent modernized or newly constructed facilities (Ministry of Ecology, 2023). Figure 2 illustrates the structural condition of wastewater infrastructure in Kazakhstan, highlighting the scale of facilities in need of urgent upgrades.

Despite these limitations, several pilot initiatives demonstrate the potential for technological transformation. For example, modernization projects in Almaty, Karaganda, and Taraz have tested advanced solutions such as membrane bioreactors (MBRs), automated monitoring platforms, and sludge valorization methods. These pilots achieved significant improvements in treatment efficiency, energy savings, and sludge reduction, yet their replication across the national water sector remains limited.

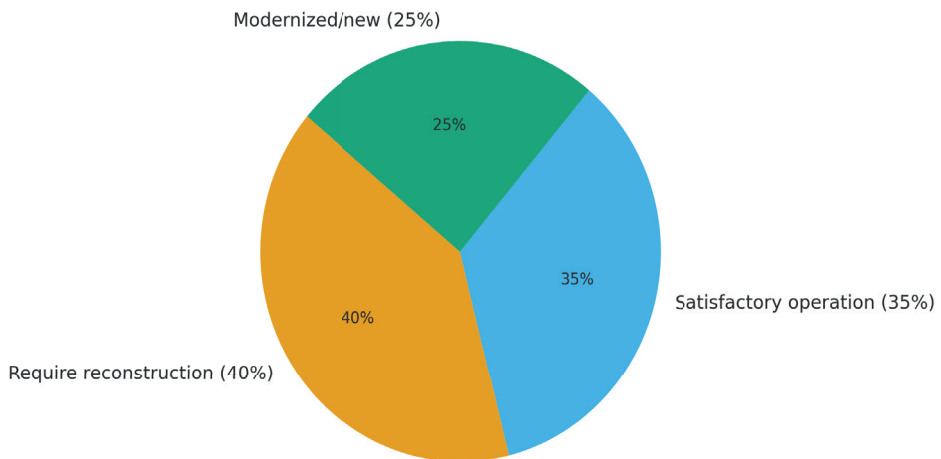


Figure 2. Condition of wastewater treatment infrastructure in Kazakhstan.

A further barrier lies in the weak adoption of digitalization. While global wastewater utilities increasingly employ digital twins, IoT-based sensor networks, and artificial intelligence for predictive control, Kazakhstan's implementation is still at an early stage, often restricted to isolated pilot projects. This hinders not only operational efficiency

but also the ability to enforce compliance with discharge standards through real-time monitoring.

In summary, the Kazakhstani context reflects a dual reality: on one side, outdated infrastructure and insufficient digital integration constrain sectoral progress; on the other, pilot projects showcase promising pathways for systemic modernization. Scaling up these innovations requires stronger regulatory enforcement, stable financial investment mechanisms, and a long-term strategy for integrating advanced treatment, digital solutions, and resource recovery into the national wastewater management system.

4. Conclusion

The present study demonstrates that wastewater treatment is undergoing a systemic transformation from traditional end-of-pipe practices toward integrated, resource-oriented solutions. Globally, municipal wastewater treatment plants (WWTPs) consume 30–50% of their operational budgets on energy (IEA, 2021), while in Kazakhstan this share averages 35–40%, creating a barrier to modernization. At the same time, more than 40% of the country's treatment facilities require full reconstruction (Ministry of Ecology, 2023), highlighting the urgency of infrastructure renewal.

Comparative analysis shows that advanced oxidation processes (AOPs) can achieve >80–90% removal of pharmaceutical pollutants (UV/H₂O₂, photo-Fenton), while hybrid membrane bioreactors (MBRs and AnMBRs) reduce fouling by 20–30% and improve resource recovery (Kim et al., 2024). Nanotechnology-based adsorbents, particularly carbon and metal oxide nanomaterials, reach adsorption capacities exceeding 500 mg/g for dyes and heavy metals, offering multifunctional solutions. Digitalization, including sensor networks and AI-driven monitoring, has demonstrated up to 15–20% energy savings in pilot applications, with Almaty and Nur-Sultan WWTPs representing the first steps toward smart operation.

In the Kazakhstani context, pilot initiatives illustrate tangible progress: sludge treatment projects in Almaty achieved a 70% reduction in sludge volume with opportunities for agricultural reuse (Osmanov et al., 2024), while hybrid MBR–AOP systems successfully removed pharmaceuticals such as naproxen and bisphenol A at efficiencies above 85% (Kanafin et al., 2023). These results confirm that integration of global best practices with local adaptations is not only feasible but highly effective.

Strategically, wastewater treatment must be viewed as a core component of the water–energy–nutrient nexus. Retrofitting existing plants with advanced and digital technologies, scaling decentralized modular systems for rural and industrial zones, and embedding circular economy principles will transform WWTPs into resource-generating facilities. Achieving this vision requires sustained investment, regulatory strengthening, and capacity-building programs to overcome systemic barriers such as aging infrastructure, energy intensity, and skill shortages.

Ultimately, Kazakhstan's pathway to sustainable wastewater management depends on combining technical innovation, institutional reform, and regional adaptation. By implementing these measures, the country can ensure ecological safety, safeguard public health, and align its water sector with the green economy agenda, while positioning itself as a regional leader in sustainable wastewater treatment.

References

- Abdirova A., Kanafin Y., Satayeva A., et al. (2023) Study of the effects of sulfate-radical sources for wastewater treatment using response surface methodology. *Environ. Technol. Innov.*, Vol. 32. — P. 103219. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103219> (in English).
- Abdirova S., Tulegenov A., Mukhamedzhanova A., et al. (2023) Utilization of water treatment sludge for phosphate removal: Experimental investigation. *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 11. — P. 109876. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109876> (in English).
- Corominas L., Foley J., Guest J., et al. (2018) Digital water and smart wastewater technologies: AI, IoT, and real-time monitoring. *Water Res.*, Vol. 139. — P. 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.036> (in English).
- Kanafin A., Bektemirov B., Zhanabayev T., et al. (2023) Efficiency of hybrid MBR–AOP systems for the removal of pharmaceuticals from synthetic wastewater in Kazakhstan. *J. Water Process Eng.*, Vol. 51. — P. 103512. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103512> (in English).
- Kanafin Y., Makhatova A., Meiramkulova K., et al. (2024) Treatment of a poultry slaughterhouse wastewater using advanced oxidation processes. *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 343. — P. 124019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.124019> (in English).
- Kanafin Y., Satayeva A., Abdirova A., et al. (2023) Membrane bioreactor and advanced oxidation processes for combined treatment of synthetic wastewater containing pharmaceuticals. *J. Water Process Eng.*, Vol. 56. — P. 104035. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104035> (in English).
- Kazakhstan Ministry of Ecology (2023) National report on the state of wastewater infrastructure. Astana: Ministry of Ecology, 112 p. (in English).
- Kazakhstan Water Report (2022) Human resources and technical capacity in municipal wastewater treatment. Almaty: National Water Research Center. <https://water.kz/reports/2022-hr-wwtp> (in English).
- Kim H.S., Park J., Lee S. (2024) Hybrid membrane bioreactors for sustainable water reuse: advances in fouling control and resource recovery. *Water Res.*, Vol. 242. — P. 120050. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.120050> (in English).
- Ospanov A., Kuldeyev E., Alzhigitova A., et al. (2024) Pilot study on the improvement of water treatment sludge management in Almaty. *Water*, Vol. 16, № 19. — P. 2849. <https://doi.org/10.3390/w16192849> (in English).
- Pilot project reports — Pavlodar & Karaganda (2022–2023) Anaerobic digestion and sludge management in Kazakhstan WWTPs. Ministry of Ecology of Kazakhstan. <https://eco.gov.kz/en/projects/sludge-management> (in English).
- Satyam R., Patra S. (2025) Recent advances in catalytic and hybrid AOPs for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 13. — P. 112345. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.112345> (in English).
- Torekhanova D., Akhmetova K., Smagulova A., et al. (2023) Microalgae cultivation in agricultural wastewater: Opportunities for simultaneous biomass generation and treatment. *Bioresour. Technol.*, Vol. 378. — P. 128773. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128773> (in English).
- Wang Q., Zhang T., Liu H. (2022) Recent progress in mechanical and primary treatment processes for wastewater: advances in grit removal and sedimentation. *Bioresour. Technol.*, Vol. 356. — P. 127274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127274> (in English).
- Zhang Y., Li X., Chen J., et al. (2025) Next-generation membranes for water treatment: thin-film nanocomposites, biomimetic designs, and MOF-based structures. *Environ. Adv. (RSC)*, Vol. 14. — P. 100345. <https://doi.org/10.1039/d5va10034k> (in English).
- Zhang Y., Wang Q., Yang M., et al. (2023) Application of artificial intelligence in wastewater treatment: A review and perspective. *J. Clean. Prod.*, Vol. 389. — P. 136115. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136115> (in English).

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.306>

МРНТИ 34.15.19

УДК 544.7

© G.M. Madybekova¹, A.B. Issayeva^{2*}, B.Zh. Mutaliyeva³, S.S. Bitursyn¹, 2025.

¹South Kazakhstan Pedagogical University named after O. Zhanibekov,
Shymkent, Kazakhstan;

² LLP Scientific and Production Enterprise “Antigen” Almaty Region, Kazakhstan;

³ South Kazakhstan University named after M. Auezov, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: isa-aseм@mail.ru

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MICROCAPSULES BASED ON NATURAL POLYMERS CONTAINING PROBIOTIC MICROORGANISMS

Madybekova Galiya Mutalievna — candidate of chemical sciences, professor of the South Kazakhstan Pedagogical University named after O. Zhanibekov, Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: galiya56@list.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-8143>;

Issayeva Assem Bakhytzhonovna — PhD, Scientific researcher at the Scientific and Production Enterprise “Antigen” LLP, Abay village, Almaty region, Kazakhstan,

E-mail: isa-aseм@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Mutaliyeva Botagoz Zhaksylykovna — candidate of chemical sciences, associate professor of the South Kazakhstan University named after M. Auezov, Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: mbota@list.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5295-4410>;

Bitursyn Saule Serikovna — PhD, Senior Lecturer at South Kazakhstan Pedagogical University named after O. Zhanibekov, Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: sbitursyn@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-4570-0644>.

Abstract. Microencapsulation of probiotic microorganisms is an effective method for protecting live cultures from adverse environmental factors such as pH fluctuations, temperature changes, oxygen exposure, and mechanical stress. This technology plays a crucial role in enhancing the stability and viability of probiotics, ensuring their controlled release in the gastrointestinal tract and improving their bioavailability. This study explores modern microencapsulation techniques for probiotics, including ionotropic gelation, extrusion microencapsulation, coacervation, and the use of biopolymeric matrices. Special attention is given to the investigation of the physicochemical properties of microcapsules containing *Bifidobacterium bifidum* 791 and *Stevia rebaudiana* Bertoni extract in sodium alginate, such as morphology (SEM), size, shell thickness, and FTIR analysis. Sodium alginate was used as a biopolymer for microcapsulating probiotics, due to its simplicity, nontoxicity, biocompatibility, low cost, and ability to gel when cooled in the presence of divalent ions. The obtained microcapsules exhibited a spherical shape with a smooth and dense surface. A comparative analysis of encapsulation efficiency and swelling degree is presented. The size of the microcapsules with two loaded BB+SE

components was larger, and the moisture content was approximately 55%, and when microencapsulating only microorganisms, the size of the microcapsules was smaller, and the humidity reached 77%. Experimental data demonstrate that microencapsulation enhances probiotic stability, improves their delivery to the intestine, and increases their bioavailability. The obtained results are of great importance for the development of new functional food products, particularly those based on processed dairy waste, promoting the rational utilization of dairy industry by-products and sustainable production. Optimization of microcapsule properties will improve the efficiency of probiotic supplements, expand their application scope, and enhance their technological compatibility with various food matrices.

Key words: microencapsulation, natural polymers, morphology, probiotic, encapsulation efficiency

Financing: This work was financially supported by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant AP19679879, 2023–2025).

© Г.М. Мадыебекова¹, А.Б. Исаева^{2*}, Б.Ж. Муталиева³, С.С. Битурсын¹, 2025.

¹ Ө. Жәнібеков атындағы Оңтүстік Қазақстан педагогикалық университеті, Шымкент, Қазақстан;

² «Антиген» ғылыми-өндірістік кәсіпорны» ЖШС, Алматы облысы, Қазақстан;

³ М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан.
E-mail: isa-aseм@mail.ru

ТАБИҒИ ПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ, ПРОБИОТИКАЛЫҚ МИКРООРГАНИЗМДЕР ҚАМТЫЛҒАН МИКРОКАПСУЛАЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Мадыебекова Галия Мүтәліқызы — химия ғылымдарының кандидаты, Ө. Жәнібеков атындағы Оңтүстік Қазақстан педагогикалық университетінің профессоры, Шымкент, Қазақстан,

E-mail: galiya56@list.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-8143>;

Исаева Асем Бахытжанқызы — PhD, «Антиген» ғылыми-өндірістік кәсіпорны ЖШС-нің ғылыми қызметкері, Абай ауылы, Алматы облысы, Қазақстан,

E-mail: isa-aseм@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Муталиева Ботагөз Жақсылыққызы — химия ғылымдарының кандидаты, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университетінің доценті, Шымкент, Қазақстан,

E-mail: mbota@list.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5295-4410>;

Битурсын Сауле Серікқызы — PhD, Ө. Жәнібеков атындағы Оңтүстік Қазақстан педагогикалық университетінің аға оқытушы, Шымкент, Қазақстан,

E-mail: sbitursyn@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-4570-0644>.

Аннотация. Пробиотикалық микроорганизмдердің микрокапсуляциясы тірі дақылдарды рН ауытқуы, температураның өзгеруі, оттегінің әсер етуі және механикалық кернеу сияқты қоршаған ортаның қолайсыз факторларынан қорғаудың тиімді әдісі болып табылады. Бұл технология пробиотиктердің тұрақтылығы мен өміршеңдігін арттыруда, олардың асқазан-ішек жолдарында

бақыланатын шығарылуын қамтамасыз етуде және олардың биожетімділігін арттыруда шешуші рөл атқарады. Бұл зерттеу пробиотиктерге арналған микрокапсуляцияның заманауи әдістерін, соның ішінде ионотропты гельдеуді, экструзиялық микрокапсуляцияны, коакервацияны және биополимерлік матрицаларды қолдануды зерттейді. Натрий альгинатындағы *Bifidobacterium bifidum* 791 және *Stevia rebaudiana bertonii* сығындысы бар микрокапсулалардың морфологиясы (SEM), мөлшері, қабығының қалыңдығы және FTIR талдауы сияқты физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеуге ерекше көңіл бөлінеді. Натрий альгинаты қарапайымдылығына, уыттылығына, биоүйлесімділігіне, төмен құнына және екі валентті иондардың қатысуымен салқындаған кезде гелге қабілеттілігіне байланысты микрокапсуляциялық пробиотиктер үшін биополимер ретінде пайдаланылды. Алынған микрокапсулалар беті тегіс және тығыз сфералық пішінді көрсетті. Инкапсуляцияның тиімділігі мен ісіну дәрежесіне салыстырмалы талдау ұсынылған. Екі жүктелген bb+SE компоненттері бар микрокапсулалардың мөлшері үлкенірек болды, ал ылғалдылығы шамамен 55% құрады, ал тек микроорганизмдерді микрокапсуляциялау кезінде микрокапсулалардың мөлшері кішірек болды, ал ылғалдылық 77% жетті. Эксперименттік деректер микрокапсуляцияның пробиотиктердің тұрақтылығын арттыратынын, олардың ішекке жеткізілуін жақсартатынын және олардың биожетімділігін арттыратынын көрсетеді. Алынған нәтижелер сүт өнеркәсібінің жанама өнімдерін ұтымды пайдалануға және тұрақты өндіріске ықпал ететін жаңа функционалды тамақ өнімдерін, әсіресе өңделген сүт қалдықтарына негізделген өнімдерді әзірлеу үшін үлкен маңызға ие. Микрокапсулалардың қасиеттерін оңтайландыру пробиотикалық қоспалардың тиімділігін арттырады, олардың қолдану аясын кеңейтеді және әртүрлі тағамдық матрицалармен технологиялық үйлесімділігін арттырады.

Түйін сөздер: микрокапсулдау, табиғи полимерлер, морфология, пробиотик, микрокапсулалау тиімділігі

Қаржыландыру: Жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі, Ғылым комитеті қаржылай қолдады (грант AP19679879, 2023–2025).

© Г.М. Мадьбекова¹, А.Б. Исаева^{2*}, Б.Ж. Муталиева³, С.С. Битурсын¹

¹ Южно-Казахстанский педагогический университет им. О. Жанибекова,
Шымкент, Казахстан;

² ТОО Научно-производственное предприятие Антиген,
Алматинская область, Казахстан;

³ Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан.
E-mail: isa-aseм@mail.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКАПСУЛ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОБИОТИЧЕСКИЕ МИКРООРГАНИЗМЫ

Мадьбекова Галия Муталиевна — кандидат химических наук, профессор Южно-Казахстанского педагогического университета им. О. Жанибекова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: galiya56@list.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-8143>;

Исаева Асем Бахытжановна — PhD, научный сотрудник ТОО «Научно-производственное предприятие «Антиген», село Абай, Алматинская область, Казахстан,

E-mail: isa-aseм@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6727-0257>;

Муталиева Ботагоз Жаксылыковна — кандидат химических наук, доцент Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: mbota@list.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5295-4410>;

Битурсын Сауле Сериковна — PhD, старший преподаватель профессор Южно-Казахстанского педагогического университета им. О. Жанибекова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: sbitursyn@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-4570-0644>.

Аннотация. Микрокапсулирование пробиотических микроорганизмов является эффективным методом защиты живых культур от неблагоприятных факторов окружающей среды, таких как колебания рН, температура, воздействие кислорода и механические нагрузки. Данная технология играет важную роль в повышении стабильности и жизнеспособности пробиотиков, обеспечивая их контролируемое высвобождение в желудочно-кишечном тракте и улучшая их биодоступность. В данной работе рассматриваются современные методы микрокапсулирования пробиотиков, включая ионное гелеобразование, экструзионное микрокапсулирование, коацервацию и использование биополимерных матриц. Особое внимание уделено исследованию физико-химических свойств микрокапсул с *Bifidobacterium bifidum* 791 и экстракта *Stevia rebaudiana Bertoni* в альгинате натрия, таких как морфология (СЭМ), размер, толщина оболочки, ИК анализ. В качестве биополимера для микрокапсулирования пробиотиков использовали альгинат натрия, из-за его простоты, нетоксичности, биосовместимости, низкой стоимости и способности к гелеобразованию при охлаждении в присутствии двухвалентных ионов. Полученные микрокапсулы были сферической формы, а их поверхность гладкой и плотной. Приведен сравнительный анализ эффективности инкапсуляции и степени набухания. Размер микрокапсул с двумя загруженными компонентами ВВ+СЕ был больше, а доля влаги составляла приблизительно 55%, а при микрокапсулировании только микроорганизмов размер микрокапсул был меньше,

а влажность достигала 77%. Экспериментальные данные демонстрируют, что микрокапсулирование способствует увеличению стабильности пробиотиков, улучшает их доставку в кишечник и повышает биодоступность. Полученные результаты имеют большое значение для разработки новых функциональных пищевых продуктов, в частности, на основе переработанных молочных отходов, что способствует рациональному использованию побочных продуктов молочной промышленности и устойчивому производству. Оптимизация свойств микрокапсул позволит улучшить эффективность пробиотических добавок, расширить сферу их применения и повысить их технологическую совместимость с различными пищевыми матрицами.

Ключевые слова: микрокапсулирование, природные полимеры, морфология, пробиотик, эффективность микрокапсулирования

Финансирование: Работа выполнена в рамках проекта КН МНУВО РК по проекту AP19679879, 2023–2025

Введение. В последние годы наблюдается значительный рост интереса к функциональным продуктам питания, обогащенным пробиотическими микроорганизмами, благодаря их положительному влиянию на здоровье человека. Пробиотики - это биологически активные добавки с живыми микроорганизмами, которые известны своей пользой для здоровья. Сообщается, что употребление пробиотиков улучшает состояние здоровья, в том числе улучшает состав кишечной флоры, повышает устойчивость к патогенам. В последние годы на рынке наблюдается тенденция к увеличению количества пищевых продуктов на основе пробиотиков (Rajam and Subramanian, 2022). Пробиотические бактерии также могут предотвращать сердечно-сосудистые заболевания и снижать уровень холестерина в крови. Молочнокислые бактерии (включая лактококки и лактобациллы) являются одними из наиболее важных пробиотических микроорганизмов в пищевых продуктах (Ghasemi et al., 2022).

Разработка подходящей технологии производства пробиотиков является ключевым исследованием для промышленного производства, которое должно учитывать жизнеспособность и стабильность используемых организмов. Микробиологические критерии, устойчивость к стрессам во время обработки и хранения продукта составляют основу для производства пробиотиков. Интерес к включению пробиотических бактерий в другие продукты, помимо молочных, растет и представляет собой серьезную проблему. Признание систем дозированной доставки пробиотических бактерий также привело к проведению исследований, направленных на разработку продуктов питания с пробиотиками за пределами молочного сектора (Sarao and Arora, 2017).

Однако их широкое применение в пищевой промышленности ограничено низкой устойчивостью к неблагоприятным факторам, таким как кислотность желудочного сока, высокая температура, воздействие кислорода и механические нагрузки при хранении и переработке. Одним из перспективных решений

данной проблемы является микрокапсулирование пробиотиков — процесс заключения живых микроорганизмов в защитную оболочку, которая повышает их стабильность, увеличивает срок хранения и контролирует высвобождение в желудочно-кишечном тракте.

Кроме того, технология микрокапсулирования позволяет получать пробиотики и пребиотики в одной капсуле и очень легко добавлять их в конечный ферментированный продукт, не опасаясь потери жизнеспособности клеток. Живые пробиотики, инкапсулированные в матрицы, устойчивые к желудочно-кишечным заболеваниям, - это реальный подход к их успешной пероральной доставке (Fouad et al., 2022).

Микрокапсулирование известна как способ защиты пробиотических микроорганизмов в других материалах, особенно в полимерах (Atia et al., 2016). Несколько процессов инкапсуляции, таких как экструзия, эмульсия, распылительная сушка, распылительная сублимационная сушка и псевдоожиженный слой, позволяют получают микро-/наночастицы и/или нанокапсулы (Chen et al., 2017, Conrad et al., 2000).

Эмульсионные системы, например, «вода в масле» и «масло в воде», практичны, поскольку их можно изготавливать при комнатной температуре и без использования органических растворителей. Однако в некоторых случаях в капсулах оставалось незначительное количество масла и воды, из которых состояла эмульсия, что приводило к образованию комочков, что приводило к таким проблемам, как смачивание и образование плесени. Чтобы избежать этого, необходимо обеспечить надлежащие условия эмульсии и/или ее очистку.

Выбор метода микрокапсулирования и состава оболочки играет ключевую роль в обеспечении эффективности пробиотиков. Применение биополимеров, таких как альгинаты, пектины, хитозан и белковые матрицы, позволяет создавать микрокапсулы с оптимальными физико-химическими свойствами, обеспечивающими защиту и пролонгированное действие пробиотиков.

Дополнительно использование микрокапсулированных пробиотиков может способствовать рациональному использованию побочных продуктов молочной промышленности, превращая их в ценное сырье для создания функциональных напитков и других продуктов. Такой подход не только повышает биодоступность пробиотиков, но и способствует устойчивому производству и снижению пищевых отходов (Hamid et al., 2022).

Микрокапсулирование пробиотиков может быть осуществлено с использованием различных биополимеров, представленных на рисунке 1.



Рисунок 1. Материалы для микрокапсулирования пробиотиков

Альгинат широко используется для инкапсуляции пробиотиков из-за его простоты, нетоксичности, биосовместимости, низкой стоимости и способности к гелеобразованию при охлаждении в присутствии двухвалентных ионов. Что касается способа инкапсуляции, то экструзия/ионотропное гелеобразование является наиболее подходящим способом инкапсуляции пробиотиков (Atia et al., 2016). В данное время используются различные методы для микрокапсулирования пробиотиков с применением биоразлагаемых и биосовместимых полимеров (Таблица 1).

Таблица – 1. Методы микрокапсулирования пробиотиков

Метод микрокапсулирования	Основной принцип	Материалы оболочки	Преимущества	Недостатки
Ионное гелеобразование	Образование геля при взаимодействии полимеров с ионами	Альгинат, пектин, каррагинан	Мягкие условия, биосовместимость	Низкая механическая прочность, чувствительность к pH
Эмульсионное микрокапсулирование	Диспергирование пробиотиков в гидрофильной или гидрофобной фазе с последующей полимеризацией или коацервацией	Желатин, арабская камедь, гидроксипропилцеллюлоза, альгинат	Хороший контроль размеров частиц	Возможность растворения капсул в процессе производства
Спрей-сушка	Образование капсул при распылении смеси и высушивании горячим воздухом	Мальтодекстрин, гуммиарабик, белки молочной сыворотки	Быстрота, низкая стоимость, масштабируемость	Высокая температура может снижать выживаемость пробиотиков
Спрей-замораживание	Распыление смеси в охлажденную среду с последующей лиофилизацией	Жиры, белки, полисахариды	Высокая стабильность пробиотиков	Сложность технологии, высокая стоимость

Метод микрокапсулирования	Основной принцип	Материалы оболочки	Преимущества	Недостатки
Экструзия	Формирование капсул путём вытеснения пробиотической смеси через фильеру с последующим гелеобразованием	Альгинат, крахмал, пектин	Хорошая защита пробиотиков	Ограничение по размеру частиц, сложность масштабирования
Коацервация	Осаждение полимера вокруг пробиотиков при изменении pH или температуры	Желатин, арабская камедь, хитозан	Высокая загрузка пробиотиков	Сложный процесс контроля размера капсул

Каждый из представленных биополимеров имеют характерные свойства при использовании в различных методах, которое применяется в зависимости от основных принципов микрокапсулирования.

В связи с этим в данной работе представлены результаты исследования физико-химических свойств микрокапсулированных пробиотических микроорганизмов, как *Bifidobacterium bifidum 791* и of *Stevia rebaudiana Bertoni* в качестве соинкапсулятора, также эффективность микрокапсулирования, и анализ возможных применений в функциональных продуктах питания.

Материалы и методы

Материалы

В качестве сырья для ферментации была использована сыворотка (Рисунок 2), предоставленная местным производителем (ТОО "Фудмастер").



Рисунок 2. Кислотный краситель сыворотки после приготовления творога

Бифидобактерия *bifidum 791*, которая была применена в качестве пробиотического микроорганизма, а растительный экстракт *Stevia rebaudiana Bertoni* был использован в качестве средства для совместной инкапсуляции.

Высвобождение микрокапсулированного агента изучали в фосфатном буферном растворе (PBS).

Хитозан (Tokyo chemical industry CO., LTD., 5-20 МПа·с) растворен в 0,5% уксусной кислоте при 20°C; Дегидрат хлорида кальция, сертифицированный ACS, Fisher scientific, альгинат натрия, Sigma Aldrich., США.

Методы

Приготовление микрокапсул

Микрокапсулы получают в ходе двухэтапного процесса путем ионного гелеобразования и комплексообразования полиэлектролитов при температуре окружающей среды, как описано в (Vinceković et al., 2024). Бифидумбактерии в концентрации 1/108 КОЕ/г добавляли в 100 мл раствора альгината натрия (1,5%) и гомогенизировали при осторожном перемешивании на магнитной мешалке в течение 60 минут. Затем суспензию с помощью шприцевого насоса (NE-1002X Programmable Microfluidics, рисунок 3) добавляли при постоянном магнитном перемешивании в 100 мл 2% раствора CaCl_2 , который является сшивающим агентом, и полученные микрокапсулы промывали дистиллированной водой и фильтровали через воронку Бюхнера.



Рисунок 3. Шприцевый насос

На втором этапе промытые препараты диспергировали в 50 мл раствора хитозана (0,5% CS в 0,5% CH_3COOH) при постоянном перемешивании (магнитной мешалкой). Хитозан в составе полимерных капсул обеспечивает образование полиэлектролитной комплексной оболочки между двумя полимерами, которая может стабилизировать структуру капсул, которые обладают свойствами сохранять целостность в имитируемой кислой среде желудка и растворяться в среде, имитирующей pH кишечника (Hamman, 2010). На рисунках 4,5 показаны схема и технология инкапсуляции бифидобактерий *bifidum*/экстракта стевии.

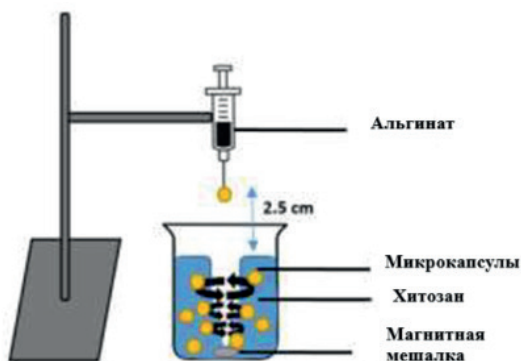


Рисунок 4. Схема микрокапсулирования (Syafiq et al., 2017)

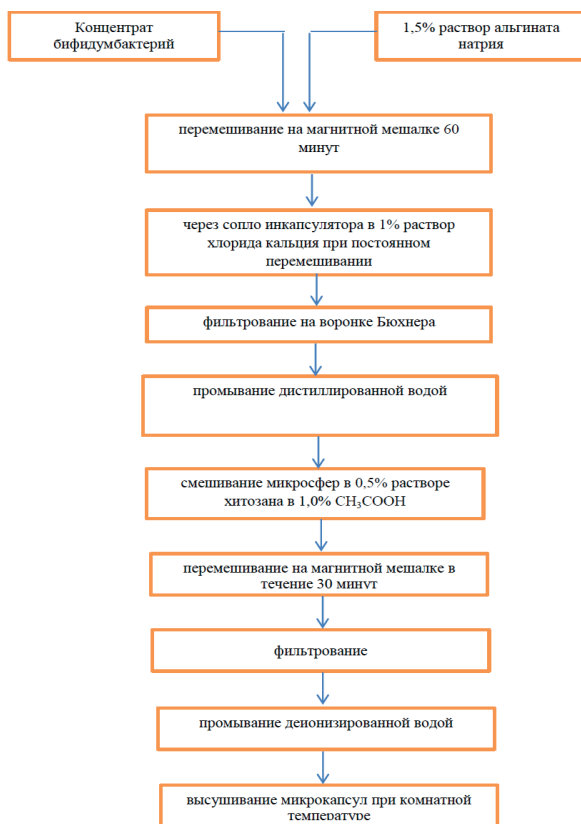


Рисунок 5. Технология микрокапсулирования бифидобактерий *bifidum*/экстракта стевии (Madybekova et al., 2024)

Результаты и обсуждение

В состав исследуемых систем входили альгинат натрия, хлорид кальция, дистиллированная вода, порошок стевии, бифидумбактерии и инкапсулированные вещества: 1) BB, 2) SE и 3) BB+SE.

Морфологические исследования

Микрофотографии на рисунке 6 показывают морфологию, размер и форму влажных микрокапсул сразу после их приготовления.

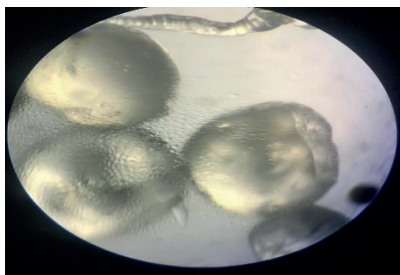


Рисунок 6. Микрофотография влажных микрокапсул

Все влажные микрокапсулы были почти сферической формы, а их поверхность гладкой и плотной. Гладкая поверхность является результатом связывания хитозана с цепочками альгината натрия. Микрокапсулы обычно имеют сферическую форму с различной морфологией поверхности. Изображение микрокапсул после высушивания до постоянной массы (примерно 1 неделя при комнатной температуре), полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), показано на рисунке 7.

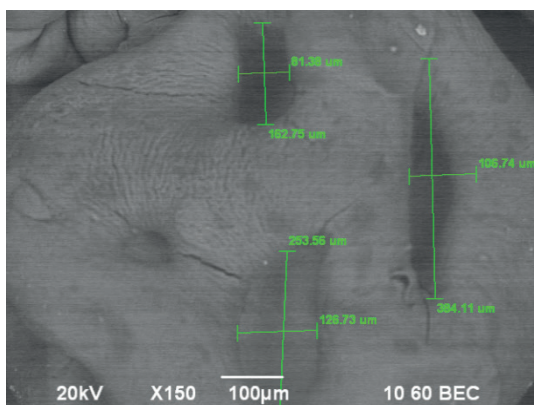


Рисунок 7. Микрокапсулы, наполненные экстрактом стевии, диаметром 650,02-705,64 мкм

Эффективность капсулирования, загрузка активными веществами и степень набухания микрокапсульных композиций

Для оценки выхода и содержания активных веществ в микрокапсулах хитозан-альгинатной матрицы были определены эффективность капсулирования и степень загрузки. Известно, что содержание активных веществ в таких микрокапсулах зависит от природы и концентрации гелеобразующего катиона, свойств инкапсулируемых соединений, а также выбранного метода приготовления. Значительные различия в эффективности инкапсуляции (ЕЕ) и степени набухания (Sw) между образцами представлены в таблицах 2, 3 и на рисунках 8, 9.

Таблица – 2. Эффективность инкапсуляции (ЕЕ) микрокапсулированных композиций CS/(ALG/ (Ca+активный агент))

Микрокапсулиро- ванный агент	ЕЕ ₁ , %	ЕЕ ₂ , %	ЕЕ ₃ , %	Среднее значение	Стандартное отклонение	Среднеквадратичное отклонение
BB	80	89	80	83	5,196152	4,242641
SE	89,6	88,9	89	89,16667	0,378594	0,309121
BB+SE	90	92	92	91,33333	1,154701	0,942809

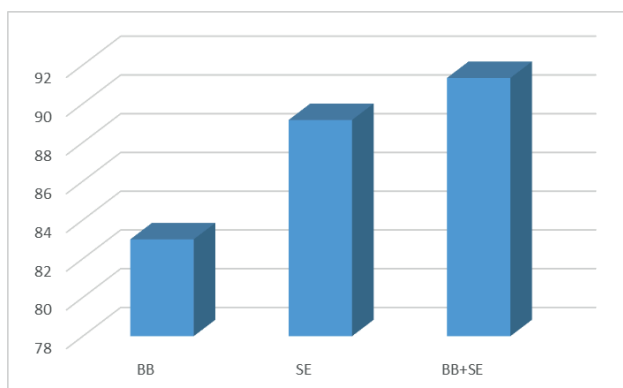


Рисунок 8. Диаграмма эффективности инкапсуляции (ЕЕ) микрокапсульных композиций CS/(ALG/(Ca+активный агент))

Таблица – 3. Степень набухания (S_w) микрокапсульных композиций CS/(ALG/(Ca+активный агент))

Микрокапсулированный агент	S_{w1} , %	S_{w2} , %	S_{w3} , %	Среднее значение	Стандартное отклонение	Среднеквадратичное отклонение
BB	76,92	80	80	78,97333	1,778239	1,451926
SE	76,92	71,42	71,42	73,25333	3,175426	2,592725
BB+SE	53,85	55,5	50	53,11667	2,822381	2,304464

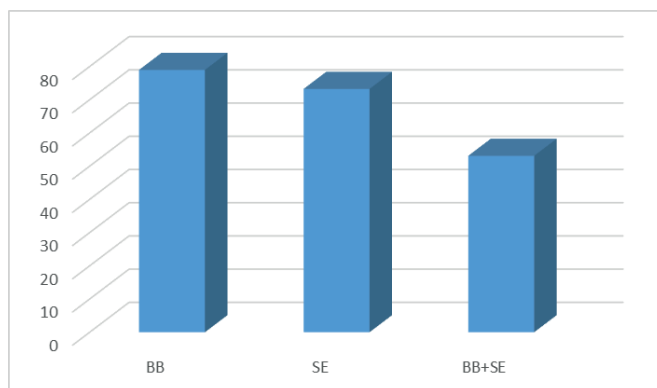


Рисунок 9. Диаграмма степени набухания (S_w) микрокапсульных композиций CS/(ALG/(Ca+активный агент))

Различия в значениях ЕЕ указывают на степень электростатических взаимодействий и водородных связей, формирующихся между активными веществами, хлоридом кальция и альгинатом натрия в процессе капсулирования. Самые высокие значения ЕЕ наблюдаются у водорастворимых BB+SE, что свидетельствует о более выраженных молекулярных взаимодействиях в растворе. Помимо этого, на степень капсулирования влияет и природа молекулярных взаимодействий в системе, способность к капсулированию зависит также от структуры активных веществ.

В соответствии с расчетами для микрокапсул с двумя загруженными

компонентами (BB+SE) их размер был больше, а доля влаги составляла приблизительно 55%. При инкапсулировании только микроорганизмов размер микрокапсул был меньше, а влажность достигала 77%.

Анализ с помощью ИК с преобразованием Фурье

В анализе ИК спектроскопии, спектры бифидумбактерий, экстракта стевии и их смесей с основными компонентами представлен на рисунке 10.

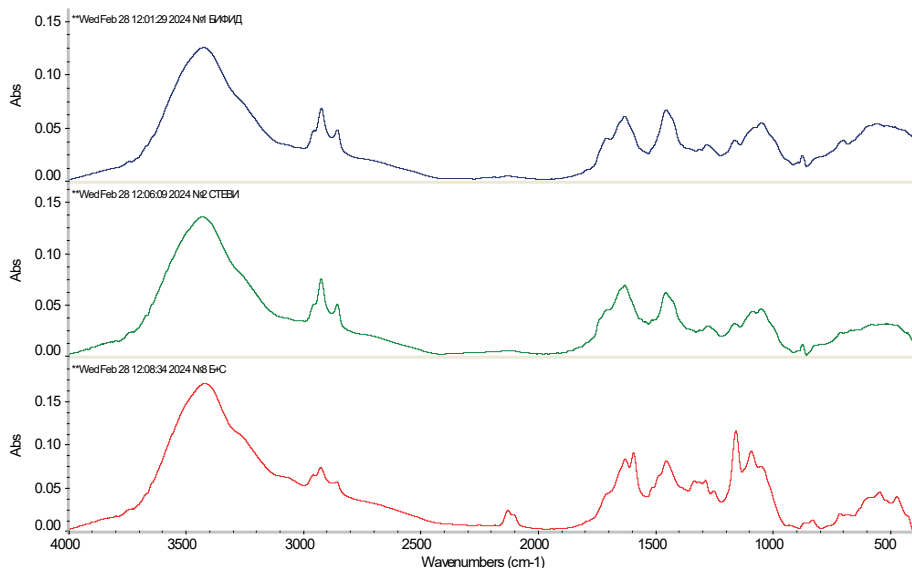


Рисунок 10 – Инфракрасный спектр микрокапсулы с 1) бифидумбактериями, 2) экстрактом стевии и 3) смесью бифидобактерий с экстрактом стевии

ИК-спектры показали наличие следующих основных пиков: около 3413,9 см⁻¹ был отнесен к NH-растяжению. Два пика при 2978,6 и 2900,8 см⁻¹ были связаны с асимметрическими колебаниями растяжения СН₃, которые происходят при 2975-2950 см⁻¹, в то время как поглощение СН₂ происходит примерно при 2930 см⁻¹. Диапазон растягивающих колебаний ОН-групп в полосах полисахаридов, колебаний амидов (NH) и колебаний СН-алифатических групп, представляющих собой полосы в пределах этих областей (2900,8-3413,9).

Химический состав и физико-химические свойства молочной сыворотки

Химический состав и физико-химические свойства молочной сыворотки представлены в таблице 4. рН кислой сыворотки достигает 4,26, содержание белка - 0,558%, углеводов - 3,12%, золы - 0,45%.

Из-за высокой кислотности кислую сыворотку очень трудно утилизировать. Но кислая сыворотка может быть обработана пробиотическими бактериями для получения ферментированных продуктов, таких как напитки на основе кислой сыворотки, или может быть использована в других целях.

Таблица – 4. Химический состав и физико-химические свойства молочной сыворотки

Indicator name	Значения показателей в соответствии с ГОСТом	Кислая сыворотка
Активная кислотность, %	4,2 – 5,4	4,26
Титруемая кислотность, °С	50-85	70
Содержание белка, %	0,5-1,0	0,558
Содержание жира, %	0,05-0,4	-
Содержание углеводов, %	3,2-5,1	3,12
Содержание золы, %	0,4-0,8	0,45

Таблица 5 – Органолептические характеристики ферментированного продукта с ВВ

№	Показатель	Характеристики
1	Внешний вид и консистенция	Вверху находится сыворотка, консистенция очень плотная, в отличие от предыдущего молока, в кефире есть комочки на вид, имеет приятный запах
2	Вкус и аромат	На вкус и цвет кисломолочный продукт приятный, в кефире присутствуют комочки из-за высокой жирности молока
3	Цвет	Белый цвет, придающий немного желтизны

Заключение. Исследование роли микрокапсулированных пробиотических микроорганизмов и их физических характеристик подтверждает значимость данной технологии в пищевой и фармацевтической промышленности. Одной из ключевых проблем пробиотических препаратов остается их низкая устойчивость к неблагоприятным факторам внешней среды, что ограничивает их эффективность. Использование методов микрокапсулирования позволяет повысить жизнеспособность пробиотиков при хранении, транспортировке и прохождении через желудочно-кишечный тракт, тем самым обеспечивая их эффективное действие в организме.

Результаты анализа показывают, что выбор материала оболочки играет решающую роль в формировании защитных свойств микрокапсул. Полисахаридные матрицы, белковые комплексы и гибридные материалы обладают разной степенью защиты и контролируемого высвобождения пробиотиков. Важным направлением дальнейших исследований является разработка новых композитных материалов и совершенствование методик инкапсуляции, направленных на увеличение стабильности и пролонгированного действия пробиотических микроорганизмов.

Таким образом, развитие технологии микрокапсулирования открывает широкие возможности для создания инновационных продуктов с пробиотическими свойствами. Применение таких технологий может способствовать повышению эффективности пробиотических добавок, улучшению их переносимости и усвояемости, что особенно важно для разработки функциональных продуктов питания и медицинских препаратов нового поколения.

References

- Atia A., Gomaa Ahmed, Fliss Ismail, Beyssac Eric, Garrait Ghislain, and Subirade M. (2016) A prebiotic matrix for encapsulation of probiotics: physicochemical and microbiological study. *Journal of Microencapsulation* 33. — P. 89–101. <https://doi.org/10.3109/02652048.2015.1134688>. (in English)
- Chen H.-Y., Li X.-Y., Liu B.-J., Meng X.-H. (2017) Microencapsulation of *Lactobacillus bulgaricus*

and survival assays under simulated gastrointestinal conditions. *Journal of Functional Foods* 29. — P. 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2016.12.015>. (in English)

Conrad P.B., Miller D.P., Cielenski P.R., de Pablo J.J. (2000) Stabilization and preservation of *Lactobacillus acidophilus* in saccharide matrices. *Cryobiology* 41. — P. 17–24 <https://doi.org/10.1006/cryo.2000.2260>. (in English)

Fouad M.T., Abu-El Khair A.G., El-Sayed S.M., Shazly A.B., El-Sayed H.S. (2022) Bio-Labneh fortified with functional microcapsules filled with chickpea flour and probiotics. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 42. — P. 102345. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102345>. (in English)

Ghasemi L., Nouri L., Mohammadi Nafchi A., Al-Hassan A.A. (2022) The effects of encapsulated probiotic bacteria on the physicochemical properties, staling, and viability of probiotic bacteria in gluten-free bread. *Journal of Food Processing and Preservation* 46, e16359. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16359>. (in English)

Hamid Thakur N.S., Sharma R., Thakur A. (2022) Optimization of lyophilized microencapsulated phenolic extract concentration for enrichment of yoghurt and effect on chemical parameters, bioactive compounds, antioxidant activity and sensory quality under storage. *South African Journal of Botany, Biotechnological exploration of natural products as functional food and medicine* 151. — P. 413–422. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2022.04.015>. (in English)

Madybekova G.M., Mutaliev B.Zh., Turkeyeva E. (2024) A method for obtaining microcapsules of probiotic microorganisms. RSE "National Institute of Intellectual Property". Utility model patent № 9494 dated 23.08.2024. (in Russian)

Rajam R., Subramanian P. (2022) Encapsulation of probiotics: past, present and future. *Beni-Suef Univ J Basic Appl Sci* 11, 46. <https://doi.org/10.1186/s43088-022-00228-w>. (in English)

Sarao L.K., and Arora M. (2017) Probiotics, prebiotics, and microencapsulation: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 57. — P. 344–371. <https://doi.org/10.1080/10408398.2014.887055>. (in English)

Syafiq F., Chyzna V., Morris N., Murphy A., Kennedy J. (2017) An investigation into the effects of pH and material concentration on the morphology of Chitosan-Alginate microspheres prepared using an Ionic gelation techniques. *International Journal of Advance Scientific Research and Management* 2. — P. 13–24 (in English)

Vinceković M., Živković L., Turkeyeva E., Mutaliev B., Madybekova G., Šegota S., Šijaković Vujičić N., Pustak A., Jurkin T., Kiš M., Kajić S. (2024) Development of Alginate Composite Microparticles for Encapsulation of *Bifidobacterium animalis* subsp. *lactis*. *Gels* 10. — P. 752. <https://doi.org/10.3390/gels10110752>. (in English).

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.307>

FTMP 31.17.15

ӨОЖ 54.057

© M.M. Mataev, Z.B. Sarsenbayeva*, M.A. Nurbekova, M.R. Abdraimova,
K.Zh. Seitbekova, 2025.

Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: sarsenbayeva.zamira@qyzpu.edu.kz

SYNTHESIS AND MORPHOLOGICAL ANALYSIS

OF $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ - $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ COMPOSITE

Mataev Mukhametkali Musagalievich — doctor of chemical sciences, professor, Kazakh national women's teacher training university, Department of Chemistry, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: mataev_06@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Sarsenbayeva Zamira Berkbaykizi — master of pedagogical sciences, lecturer, Kazakh national women's teacher training university, Department of Chemistry, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: sarsenbayeva.z@qyzpu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7434-0441>;

Nurbekova Marzhan Abdyzhaparovna — candidate of chemical sciences, acting associate prof., Kazakh national women's teacher training university, Department of Chemistry, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: marzhan85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Abdraimova Moldir Rashidovna — PhD, acting associate prof., Kazakh national women's teacher training university, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: abdraimova87@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8040-512>;

Seitbekova Karima Zhaisanbekkyzy — PhD, Senior Lecturer, Kazakh national women's teacher training university, Department of Chemistry, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: karina-14@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>.

Abstract. In recent years, the synthesis of multifunctional perovskite-structured materials has attracted growing attention due to their unique structural and morphological features, which provide opportunities for novel functional applications. The aim of the present study was to synthesize a composite material based on $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ and $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ and to conduct a comprehensive investigation of its phase composition, crystallographic characteristics, and morphological properties. The samples were synthesized by the Pechini method employing a sol-gel route. The phase composition and crystallographic parameters were determined using X-ray diffraction (XRD), and the average crystallite size was estimated via the Scherrer equation. Surface morphology and elemental distribution were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). XRD analysis revealed that the $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ phase crystallizes in the cubic Ia-3 (206) space group, whereas the $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ phase belongs to the orthorhombic Pna21 (33) group. SEM micrographs at 10 μm resolution showed an average particle size of 0.547 μm , while

EDX confirmed homogeneous elemental distribution. Furthermore, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) indicated the vibrational modes of metal–oxygen bonds, with a characteristic absorption band at 666 cm^{-1} corresponding to Fe–O and Mn–O linkages. These findings demonstrate that Fe–Mn and In–Fe based oxides can form a structurally stable and morphologically uniform composite with significant potential for applications in electrochemical and catalytic systems.

Keywords: stoichiometric perovskite, composite material, X-ray phase analysis, SEM, Scherrer equation

© М.М. Матаев, З.Б. Сарсенбаева*, М.А. Нурбекова, М.Р. Абдраимова, К.Ж. Сейтбекова, 2025.

Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан.

E-mail: sarsenbayeva.zamira@qyzpu.edu.kz

$\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3\text{-In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ КОМПОЗИТИНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ МОРФОЛОГИЯЛЫҚ ТАЛДАУЫ

Матаев Мухаметкали Мусағалиевич — химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Химия кафедрасы, Алматы, Қазақстан, E-mail: mataev_06@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

Сарсенбаева Замира Беркбайқызы — педагогикалық ғылымдар магистрі, оқытушы, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Химия кафедрасы, Алматы, Қазақстан, E-mail: sarsenbayeva.z@qyzpu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7434-0441>;

Нурбекова Маржан Абдыжапаровна — химия ғылымдарының кандидаты, қауым.проф.м.а., Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Химия кафедрасы, Алматы, Қазақстан, E-mail: marzhan85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Абдраимова Молдир Рашидовна — PhD, қауым. профессор м.а., Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан, E-mail: abdraimova87@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8040-512>;

Сейтбекова Кәрима Жайсаңбекқызы — PhD, аға оқытушы. Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Химия кафедрасы, Алматы, Қазақстан, E-mail: karina-14@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>.

Аннотация. Қазіргі таңда перовскит құрылымды көпфункционалы материалдарды синтездеу ғылыми тұрғыда ерекше қызығушылық тудырып отыр, себебі олардың құрылымдық және морфологиялық ерекшеліктері жаңа функционалдық қасиеттерге жол ашады. Осыған байланысты зерттеудің мақсаты – $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ және $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ негізіндегі композициялық материалды синтездеп, оның құрылымдық және морфологиялық сипаттамаларын жан-жақты талдау. Мұндай астехиометриялық перовскиттерді синтездеуге арқау болған классикалық 3D перовскиттермен салыстырғанда көпфункционалы қасиеттері мен құрылысының өзгеруі. Синтездеу үшін золь-гель әдісіне негізделген Печини әдісі қолданылды. Фазалық құрамы мен кристаллографиялық мәндері рентген фазалы талдау (XRD) әдісі арқылы анықталды. Ал, беттік микроөлшемі мен элементтік таралу картасы сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) құрылғысында талданды. XRD нәтижелерінен алынған ең жоғарғы интенсивті шындрдағы сандық мәліметтерге

негізделе отырып Шеррер теңдеуі арқылы композиттің орташа микроөлшемдері анықталды. Алынған нәтижелер бойынша ұнтақ өнім құрамындағы $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ фазасы кубты Ia-3 (206) кеңістіктік тобында, ал $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ фазасы кубты Pna21 (33) кеңістіктік тобында түзілгендігі анықталды. Сондай-ақ, SEM нәтижері бойынша 10 μm микросуреттегі беттік орташа өлшемі 0,547 μm екендігі анықталды. Сонымен қатар, энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDX) талдауы элементтердің біркелкі таралуын көрсетті. FTIR (Фурье түрлендіру инфрақызыл спектроскопиясы) металл–оттегі байланыстарының тербеліс модаларын көрсетті: 666 см^{-1} аймағындағы негізгі шың Fe–O және Mn–O байланыстарына сәйкес келді. Бұл нәтижелер Fe–Mn және In–Fe негізіндегі оксидтердің бірігуі құрылымдық тұрақтылығын әрі морфологиялық тұрғыдан жаңа композит түзе алатынын көрсетті.

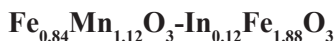
Түйін сөздер: астехиометриялық перовскит, композит материал, рентгендік талдау, SEM, Шеррер теңдеуі

© М.М. Матаев, З.Б. Сарсенбаева*, М.А. Нурбекова, М.Р. Абдраимова, К.Ж. Сейтбекова, 2025.

Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Казахстан.

E-mail: sarsenbayeva.zamira@qyzpu.edu.kz

СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИТА



Матаев Мухаметкали Мусағалиевич — доктор химических наук, профессор, Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра Химии, Алматы, Казахстан,
E-mail: mataev_06@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9057-5443>;

Сарсенбаева Замира Беркбайқызы — магистр педагогических наук, преподаватель, Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра Химии, Алматы, Казахстан,
E-mail: sarsenbayeva.z@qyzpu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7434-0441>;

Нурбекова Маржан Абдыжапаровна — кандидат химических наук, и.о. асоц. профессор, Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра Химии, Алматы, Казахстан,
E-mail: marzhan85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7258-3338>;

Абдраимова Молдир Рашидовна — PhD, и.о. асоц. профессор, Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан,
E-mail: abdraimova87@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8040-512>;

Сейтбекова Карима Жайсанбекқызы — PhD, старший преподаватель, Казахский национальный женский педагогический университет, кафедра Химии, Алматы, Казахстан,
E-mail: karina-14@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>][<https://orcid.org/0000-0001-5261-0482>]

Аннотация. В последние годы синтез multifunctional материалов с перовскитной структурой привлекает особое внимание исследователей, так как их уникальные структурные и морфологические характеристики открывают новые возможности для практического применения. Цель настоящей работы заключалась в синтезе композиционного материала на основе $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ и

$\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ и комплексном исследовании его фазовых, кристаллографических и морфологических свойств. Синтез образцов был осуществлён методом Печини на основе золь-гель технологии. Фазовый состав и параметры кристаллической решётки определялись методом рентгенофазового анализа (XRD), а средний размер кристаллитов рассчитывался по уравнению Шеррера. Морфология поверхности и распределение элементов исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Согласно результатам XRD, фаза $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ формируется в кубической сингонии Ia-3 (206), а фаза $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ соответствует пространственной группе Pna21 (33). SEM-анализ показал, что средний размер частиц составляет 0,547 μm при масштабе 10 μm , а EDX подтвердила равномерное распределение элементов. FTIR-спектроскопия зафиксировала характерные колебания связей Fe–O и Mn–O в области 666 cm^{-1} . Полученные результаты подтверждают о возможности формирования структурно устойчивого и морфологически однородного композита, перспективного для применения в электрохимических и каталитических системах.

Ключевые слова: астехиометрический перовскит, композиционный материал, рентгеновский анализ, SEM, уравнение Шеррера

Кіріспе. Перовскиттер – бұл ABX_3 (A – кубтың бұрыштарында орналасқан катион, B – кубтың центрінде орналасқан катион, X – әдетте оттегі немесе галоген болатын анион, ол кубтың қырларының орталықтарын толтыратын) құрылымға ие кристалдық материалдар. Бұл құрылым өзінің атауын перовскит минералына (кальций титанаты, CaTiO_3) байланысты алған. (Arya et al., 2020; Bispo-Jr et al., 2022). Олар A және/немесе B позицияларында периодтық кестедегі металдардың шамамен 90%-ын құрылымдық тұрақтылығын сақтай отырып енгізе алады. Бұл катиондық алмастырудың толық немесе жартылай жүзеге асырылуы арқылы айрықша қасиеттерге ие жаңа қосылыстардың кең көлемде синтездеуге мүмкіндік береді (Ramya et al., 2025; Mantilla et al., 2024). Перовскит құрылымының кубтық симметриясы және деформацияға икемділігі бұл материалдарды материалтану саласында, әсіресе электроникада, өткізгіштік және күн энергиясын түрлендіру технологияларында кеңінен зерттелетін маңызды материалдық жүйеге айналдырады (Lee et al., 2025). Олардың ішінде FeMnO_3 перовскиттік құрылымы кең таралуы, экологиялық тұрғыдан қауіпсіз өндіріс тәсілдері және жоғары электрохимиялық сипаттамалары арқасында көптеген зерттеушілердің қызығушылығын тудырады (Abdollah Lachini et al., 2025).

Манганиттер, жалпы $\text{A}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ формуласымен сипатталатын, құрамында әртүрлі A және R катиондары болғандықтан және марганец иондарының аралас валенттілігіне байланысты ерекше электрлік әрі магниттік қасиеттерге ие (Kresin, 2005; Barber, 2007). Бұл жүйеде заряд, тор, спин және орбиталь дәрежелерінің өзара бәсекелестігі күрделі физикалық қасиеттер мен құбылыстардың пайда болуына әкеледі. $\text{A}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ құрамындағы Mn ионы аралас валентті күйде болады (Mn^{3+} және Mn^{4+}) және алты оттегі ионымен координацияланып, MnO_6 октаэдрін түзеді. Mn^{3+} -O-Mn⁴⁺ арасындағы қосарлы алмасу ферромагниттік реттелуге ықпал етсе

(Geilhufe et al., 2019; Mohanta et al., 2019), Mn^{3+} -O- Mn^{3+} (Matou et al., 2017) және Mn^{4+} -O- Mn^{4+} супералмасу процестері антиферромагниттік реттелуге алып келеді (Leonarska et al., 2017; Madkhli, 2024). Электрондар мен тордың өзара әрекеттесуі Яна-Теллерлік бұрмалануға және MnO_6 октаэдрлерінің пішінінің өзгеруіне себеп болады (Przybytek et al., 2018). Бұл құбылыстар парамагниттік күйден ферромагниттік күйге, сондай-ақ изолятордан металлға ауысу процестерімен қатар жүреді (Helton et al., 2019). Сонымен қатар, жүйе сыртқы магнит өрісінің әсерінен айтарлықтай теріс магниттік кедергіні көрсетеді. Қысымның әсерінен MnO_6 октаэдрлерінде анизотропты құрылымдық өзгерістер байқалады, изолятор-металл ауысуы орын алады, ферромагниттік ауысу температурасы (Tc) артады және намагнитченость күшейеді (X. Zhang et al., 2024). $Fe_{0.84}Mn_{1.12}O_3$ – темір мен марганецтен тұратын оксидтік жүйе, құрамында марганец мөлшері жоғары болуымен окшауланады. Мұндай материалдар перовскит тәрізді құрылымындағы құрылысының өзгерісі және олардың әртүрлі қасиеттеріне әсері үлкен қызығушылық тудырды.

Бинарлы оксидтер жүйесінде $MFeO_3$ ($M = In, Y, Eu-Lu$) жалпы формуласына ие үштік ферриттер ерекше физикалық және құрылымдық қасиеттерінің арқасында іргелі ғылыми зерттеулер үшін өзекті нысан болып табылады (Nahrstedt et al., 2021). $InFeO_3$ α - Fe_2O_3 сияқты дәстүрлі фотоэлектродтармен салыстырылатын фототок көрсетеді және сонымен қатар УФ аймағында жоғары фототокқа ие (B. Zhang et al., 2020). $In_{1-x}Yb_xFeO_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$) мультиферроиктерінің Yb иондарымен алмастыру нәтижесінде 500 К төмен температурада әлсіз ферроэлектрлік және ферромагниттік қасиеттер байқалды және 500 К маңында диэлектрлік қасиеттерінің өзгерісін көрсетті, бұл оларды микроэлектроникада қолдануға перспективалы етеді (Zhou et al., 2023). $In_{0.12}Fe_{1.88}O_3$ – индиймен легирленген темір оксидінің (Fe_2O_3) модификацияланған нұсқасы. Индий иондары Fe^{3+} иондарын алмастырып, кристалдық торда өзгерістер түзіп, материалдың қасиеттерін өзгерте алады. Мұндай құрылымдық өзгерістер оның өткізгіштігіне және катализаторлар сияқты түрлі қолданбаларда тиімділігін зерттеу қазіргі таңда үлкен жол ашады.

Зерттеудің мақсаты $Fe_{0.84}Mn_{1.12}O_3-In_{0.12}Fe_{1.88}O_3$ негізіндегі композициялық материалды золь-гель әдісіне негізделген Печини тәсілі арқылы синтездеп, оның фазалық құрамы, кристаллографиялық параметрлері мен морфологиялық ерекшеліктерін кешенді түрде зерттеу.

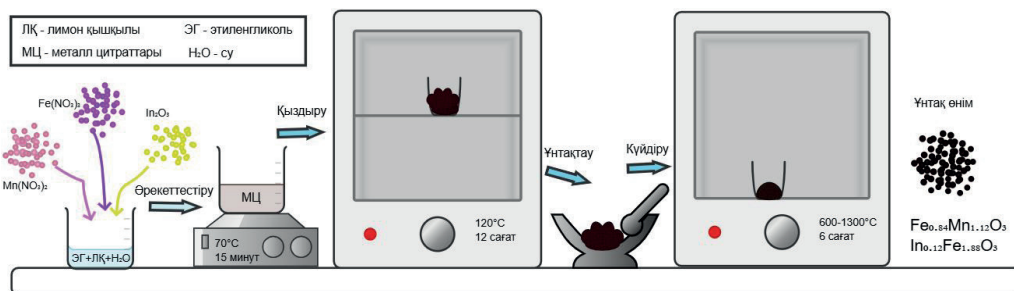
Зерттеу материалдары мен әдістері.

Келесі реактивтер қолданылды: марганец (II) нитраты ($Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, Buchs, Швейцария); темір (III) нитратының 9-сулы кристаллогидраты (х.т., ТУ 6-09-02-553-96 Мәскеу, Ресей Федерациясы); индий (III) оксиді, 99,9% (ТУ 6-09-4732-79, Ресей).

Өлшеу құралдары мен әдістері: зертханада қолданылған ағаттық ступка (Бразилия ағаты, қолданылған, диаметрі – 13 см (130 мм)). Фазалық құрамды анықтау үшін және элементтік картасын анықтау үшін рентгенофазалық талдау әдісі (MINIFLEX 600 Rigaku) мен сканерлеуші электрондық микроскоп (TM4000Plus) қолданылды. Рентген нәтижелерін талдау үшін PDF-5+ (2024) ICDD базасы қолданылды.

Эксперименттік бөлім

$\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3\text{-In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ қос фазалы наноматериалы золь-гель (Печини) әдісі арқылы синтезделді (Mataev et al., 2024). Марганец пен темір нитраттары индий оксидімен (In) легирленді, оның соңғы өнімдегі мөлшері 1%-ды құрады. Металл нитраттары стехиометриялық пропорцияда есептеліп, лимон қышқылы мен этиленгликольдің (гель түзуші агент) қатысуымен өңделді. Темір және марганец нитраттарын 10 ммоль мөлшерде, ал индий (III) оксидінен 0,2 ммоль өлшеніп алынды. Түзілген гель 120°C температурада 12 сағат бойы қыздырылып, алынған кеуекті өнім қайта ұнтақталып, 600-1300°C диапазонында 6 сағат бойы күйдірілді.



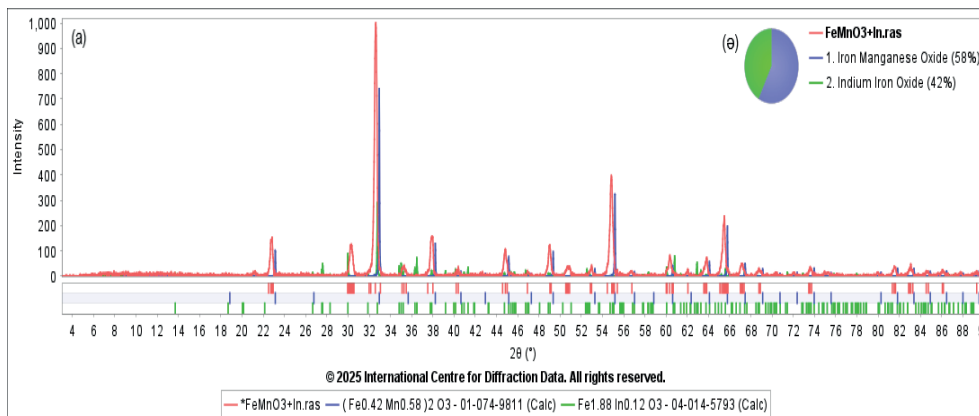
1-сурет. $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3\text{-In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ синтездеу технологиясы

Нәтижесінде астехиометриялы перовскит құрылымындағы екіфазалы композит алынды. Алынған күрделі оксидті қосылыстың элементтік құрамы мен кристалдық құрылымы SEM және XRD әдістері арқылы зерттелді.

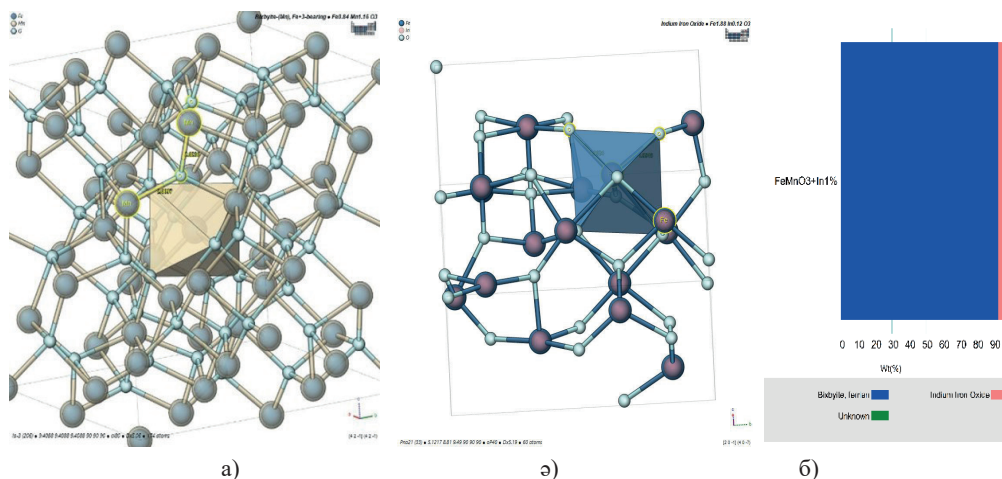
Нәтижелер.

XRD әдісімен талдау нәтижелері

Синтезделген қос перовскитті феррит-манганиттің құрылымдық ерекшеліктері мен фазалық құрамын зерттеу рентгенофазалық талдау әдісі арқылы жүзеге асырылды. Поликристалды үлгілер ұнтақталған күйде бөлме температурасында Rigaku Miniflex 600 (Жапония) үстелдік рентгендік дифрактометрінде талданды.



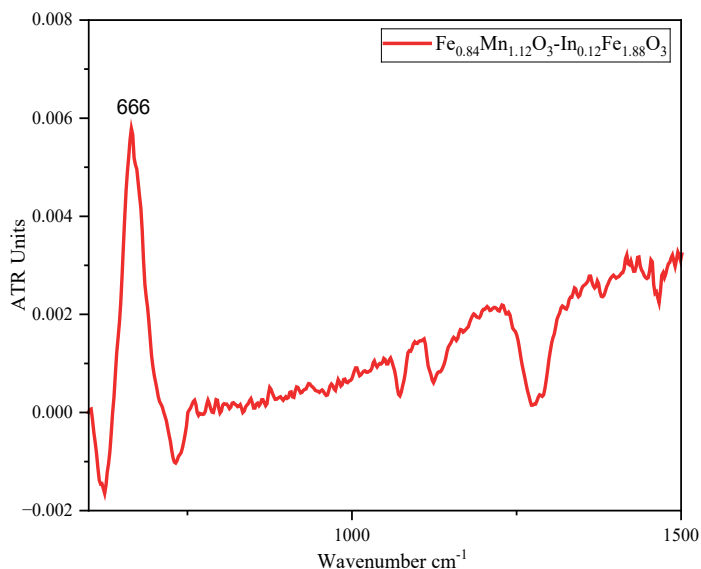
2-сурет. $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3\text{-In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ композитінің дифрактограммасы



3-сурет. $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ (а) және $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ (б) фазаларының құрылысы және фазалық қатынасы.

Фурье-ИК (FTIR) әдісі арқылы талдау нәтижелері

FTIR спектроскопиялық талдауы Bruker ALPHA (Ettlingen, Germany) спектрометрінде, бөлме температурасында, 1 см^{-1} спектрлік ажыратымдылықпен жүргізілді. Өлшеу KBr таблеткаларын пайдалана отырып, $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ жиілік диапазонында орындалды.

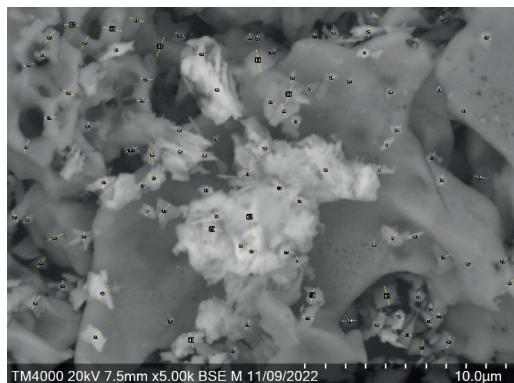


4 – сурет. $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3\text{-In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ композитінің FTIR спектрі

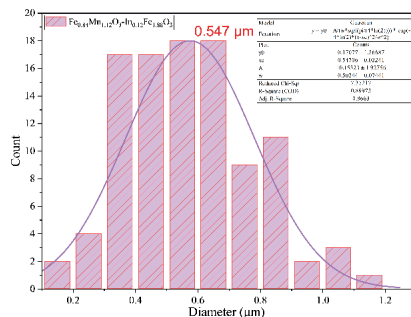
SEM-EDX әдісімен талдауы

Ұнтақталған $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3\text{-In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ үлгілерінің беткі құрылымын зерттеп, элементтік құрамын анықтау үшін сканерлеуші электрондық микроскопия

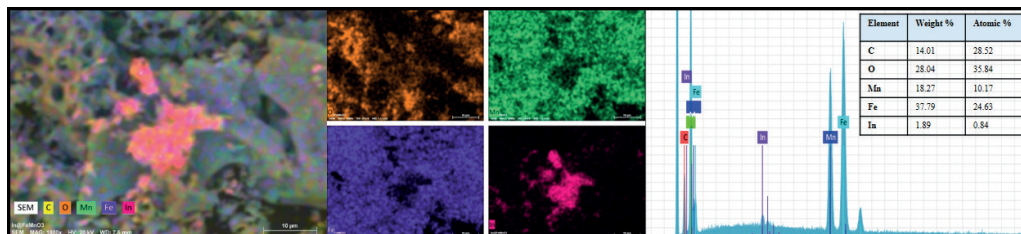
(SEM) әдісі қолданылды. Зерттеулер TM4000Plus (Жапония) құрылғысымен жүргізілді. Элементтердің құрамын анықтау үшін SEM жүйесіне біріктірілген энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDX) әдісі қолданылды. 10 μm масштабында SEM әдісі арқылы беткі өлшеулер жүргізіліп, фазалардың құрамындағы элементтердің таралуы анықталды.



а)



ә)



б)

5 – сурет (а,ә,б). $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3\text{-In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ СЭМ микросуреті: (а) 10 μm беттік өлшемі, (ә) бөлшектердің орташа өлшемі және (б) элементтердің таралу картасы.

Нәтижелер мен талқылау.

XRD нәтижелерін талқылау

Рентгенофазалық талдау нәтижелері көрсетілген, және алынған мәліметтерге сәйкес, перовскит типіндегі нанокұрылымдық қос фаза түзілген, оның фазалық қатынасы 93:7 екендігі 3(а)-суретте көрсетілген, ал 2(ә)-суретте шындарының сәйкестігі 58% бен 42% құрайтындығы және 3(а,ә)-суреттерде фазалардың құрылысы анықталды.

№1 кесте – Кристаллографиялық сандық талдау нәтижелері.

№	Қосылыс атауы	Сингония түрі	a, Å	b, Å	c, Å	V _{қя.} , (Å ³)	Z	D (крис. өлшемі, nm)	Кеңістіктік топ	Тығыздық (ρ _{x-ray} , g/cm ³)
1	$\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$	кубты	9.41	9.41	9.41	834.93	16	54.49	Ia-3 (206)	5.04
2	$\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$	кубты	5.24	5.24	5.24	422.00	8	51.09	Pna21 (33)	5.19

1-кестеде алынған қос фаза кубтық кристалдық құрылымға ие. $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ фазасы Ia-3 (206) кеңістіктік тобында, ал $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ фазасы Pna21 (33) кеңістіктік тобында түзілген. Синтезделген үлгінің дифракциялық шыңдары (PDF-5+) перовскит тәрізді құрылымға сәйкес келетіні анықталды. Барлық үлгілерде айқын дифракциялық шыңдардың болуы олардың жоғары кристаллдылық дәрежесін көрсетеді. Сәйкесінше, сингония түрлері, тор параметрлері (a, b, c), кеңістіктік топ, рентгендік тығыздық және рентгендік дифракция (XRD) деректеріне негізделген есептелген орташа кристалл өлшемдері (D) көрсетілген.

Орташа кристаллит өлшемі (D) Шеррер теңдеуі арқылы есептелді (Mataev et al., 2024):

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

Мұнда пішін коэффициенті (k) 0.94-ке тең, рентгендік сәуленің толқын ұзындығы $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, β – толық енінің жартысындағы максимум (FWHM), ал θ – Брагг бұрышы (радианмен өрнектеледі). Жоғары интенсивтілікке ие дифракциялық шыңдарға сәйкес кристалл өлшемдері темір манганиті үшін 54.49 нм, ал индий ферриті үшін 51.09 нм болып анықталды.

FTIR нәтижелерін талқылау

Синтезделген композиттің FT-IR әдісімен талдау реакция процесін бақылау және алынған материалдардың сипаттамаларын анықтау үшін маңызды. Осы себепті, FT-IR спектроскопиясы микроқұрылымды $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ - $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ материалындағы Mn-O және Fe-O байланыстарын зерттеу мақсатында жүргізілді.

Берілген FTIR спектрі $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ - $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ қосылысындағы тербеліс модалары туралы ақпарат береді. 666 cm^{-1} аймағындағы негізгі пик металл-оттегі (Me-O) байланыстарының тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл тербелістер темір және марганец оксидтерінің кристалдық торында, сондай-ақ индийдің оттегімен байланысын түсіндіреді.

SEM-EDX нәтижелерін талқылау

5-суретте (а,ә,б-суреттер) $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ - $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ үлгісінің бөлшектерінің өлшемдер бойынша таралуы (а,ә) және SEM-EDX суреттері (б) көрсетілген. Поликристалдардың беттік өлшемдері ImageJ бағдарламасы арқылы өлшенді. Элементтердің таралуы мен кристалдардың орташа өлшемі $0,547 \text{ \mu m}$ екендігі анықталды. СЭМ нәтижелері қосфазалы наноматериалда элементтердің массалық үлестері теориялық мәндерге сәйкес келетінін көрсетеді.

Қорытынды. Зерттеу барысында $\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{1.12}\text{O}_3$ және $\text{In}_{0.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_3$ негізінде алынған композиттік материал синтезделіп, оның морфологиялық және құрылымдық ерекшеліктері зерттелді. Синтездеу үшін золь-гельге негізделген Печини әдісі арқылы біркелкі және жоғары фазалық тазалыққа ие композиция алынды. РФТ нәтижелері зерттелген материалдардың кристалдық құрылымын және фазалық құрамын анықтауға мүмкіндік берді. Шеррер теңдеуі негізінде алынған деректер бойынша композициялық материалдың жоғары интенсивті шыңдардағы орташа кристаллит өлшемдері есептелді. СЭМ талдауы

материалдың микроқұрылымын және элементтік таралу картасын зерттеуге мүмкіндік берді. 10 μm микрофотосуретінде беттік құрылымның орташа өлшемі 0,547 μm екені анықталды. Өнімнің FTIR спектріндегі 666 cm^{-1} шыңы Fe–O және Mn–O байланыстарының тербелістеріне сәйкес келеді, бұл қосылыстың құрылымдық ерекшеліктерін растайды. Бұл нәтиже материалдың біркелкілігі мен морфологиялық тұрақтылығын растайды.

Жалпы, алынған нәтижелер $\text{Fe}_{0,84}\text{Mn}_{1,12}\text{O}_3\text{-In}_{0,12}\text{Fe}_{1,88}\text{O}_3$ композициялық материалының құрылымдық және морфологиялық қасиеттерін сипаттауға мүмкіндік берді. Алдағы зерттеулерде осы материалдың электрөткізгіштік және каталикалық қасиеттерін зерттеу қолға алынуда.

References

- Abdollah Lachini S., Eslami A., & Chu, Q. (2025) Green synthesis of perovskite-type FeMnO_3 nanoparticles: Study of its electrochemical hydrogen storage and catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 177486. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177486> (in Eng.).
- Arya S., Mahajan P., Gupta R., Srivastava R., Tailor N.K., Satapathi S., Sumathi R.R., Datt R., & Gupta V. (2020) A comprehensive review on synthesis and applications of single crystal perovskite halides. *Progress in Solid State Chemistry*, 60, 100286. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100286> (in Eng.).
- Barber Z.H. (2007) Strain engineering of oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(22), 221001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/22/221001> (in Eng.).
- Bispo-Jr A.G., De Morais A.J., Calado C.M.S., Mazali I.O., & Sigoli F.A. (2022) Lanthanide-doped luminescent perovskites: A review of synthesis, properties, and applications. *Journal of Luminescence*, 252, 119406. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119406> (in Eng.).
- Geilhufe R.M., Guinea F., & Juricic V. (2019) Hund nodal line semimetals: The case of twisted magnetic phase in the double-exchange model. *Physical Review B*, 99(2), 020404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.020404> (in Eng.).
- Helton J.S., Zhao Y., Shulyatev D.A., & Lynn J.W. (2019) Damping and softening of transverse acoustic phonons in colossal magnetoresistive $\text{La}_0.7\text{Ca}_0.3\text{MnO}_3$ and $\text{La}_0.7\text{Sr}_0.3\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, 99(2), Scopus. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.024407> (in Eng.).
- Kresin V.Z. (2005) Manganites. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. — P. 261–265. Scopus. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/01159-1> (in Eng.).
- Lee H., Moon T., Lee Y., & Kim J. (2025) Structural Mechanisms of Quasi-2D Perovskites for Next-Generation Photovoltaics. *Nano-Micro Letters*, 17(1), 139. <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01609-9> (in Eng.).
- Leonarska A., Kądziołka-Gaweł M., Szeremeta A.Z., Bujakiewicz-Korońska R., Kalvane A., & Molak A. (2017) Electric relaxation and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ charge transfer in Fe-doped $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}\text{-BiMn}_2\text{O}_5$ structural self-composite. *Journal of Materials Science*, 52(4)7 — P. 2222–2231. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0515-2> (in Eng.).
- Madkhli A.Y. (2024) Simultaneous oxidation of Mn^{2+} to Mn^{4+} by devitrification of transparent glassy $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$: Mn. *Ceramics International*, 50(14). — P. 24913–24920. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.170> (in Eng.).
- Mantilla J.C., Nagamine L.C.C.M., Cornejo D.R., Cohen R., De Oliveira W., Souza P.E.N., Silva S.W.D., Aragón F.F.H., Gastelois P.L., Morais P.C., & Coaquira J.A.H. (2024) Structural, morphological, and magnetic characterizations of $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_3$ nanocrystals: A comprehensive stoichiometric determination. *Materials Chemistry and Physics*, 328, 129943. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129943> (in Eng.).
- Mataev M., Sarsenbaeva Z., Keskin B., Nurbekova M., Meldeshov A., Tursyn Z., & Seitbekova K. (2024) Synthesis, Structure, and Electrophysical and Electrochemical Properties of Novel Composite $\text{La}_0.9\text{MnO}_3\text{-LaFeO}_3$. *Molecules*, 30(1), 132. <https://doi.org/10.3390/molecules30010132> (in Eng.).

Matou T., Takeshima K., Anh L.D., Seki M., Tabata H., Tanaka M., & Ohya S. (2017) Reduction of the magnetic dead layer and observation of tunneling magnetoresistance in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃-based heterostructures with a LaMnO₃ layer. *Applied Physics Letters*, 110(21). Scopus. <https://doi.org/10.1063/1.4984297> (in Eng.).

Mohanta N., Dagott, E., & Okamoto S. (2019) Topological Hall effect and emergent skyrmion crystal at manganite-iridate oxide interfaces. *Physical Review B*, 100(6), 064429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.064429> (in Eng.).

Nahrstedt V., Stadler D., Fischer T., Duchoň T., Mueller D.N., Schneider C.M., & Mathur S. (2021) Molecular Level Synthesis of InFeO₃ and InFeO₃/Fe₂O₃ Nanocomposites. *Inorganic Chemistry*, 60(6)7 — P. 3719–3728. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03425> (in Eng.).

Przybytek J., Markovich V., & Jung G. (2018) Meyer-Neldel rule in the conductivity of manganite single crystals. *Physical Review B*, 98(11). Scopus. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.115159> (in Eng.).

Ramya K., Bharadwaj S., Pola S., Okram G.S., & Kalyanalakshmi Y. (2025) Role of divalent doping at A-sites (A=Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ & Pb²⁺) on thermoelectric and magnetoresistive properties in La_{0.67}(Bi_{0.0835}Na_{0.0835})A_{0.165}MnO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 177464. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177464> (in Eng.).

Zhang B., Seki M., Zhou H., Chen J., & Tabata H. (2020) InFeO₃ photoelectrode with two-dimensional superlattice for visible- and ultraviolet-light-driven water splitting. *APL Materials*, 8(5), 051107. <https://doi.org/10.1063/5.0003251>(in Eng.).

Zhang X., Rao R., Yu H., Meng J., Sun Y., Zhang K., Zheng G., & Ma Y. (2024) Magnetic properties of CoFe₂O₄/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ composite under pressure. *Ceramics International*, 50(21)7 — P. 44293–44302. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.278> (in Eng.).

Zhou Y., Liu P., Chen Y., Yang B., Li B., Liu F., & Liu X. (2023) Ferroelectricity induced by non-symmetry of A-site cations in hexagonal antiferromagnetic In_{1–x}Yb_xFeO₃ (x = 0.1, 0.2, 0.3) perovskites. *Journal of Rare Earths*, 41(12)7 — P. 1990–1995. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.01.007> (in Eng.).

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.308>

FTMP 31.21.27

ӘОЖ 547.639.7

© **Z. Muldakhmetov¹, S. Fazylov^{1*}, O. Nurkenov¹, Zh. Akhmetkarimova², O. Seilkhanov³, 2025.**

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan;

²National center for biotechnology, Astana, Kazakhstan;

³Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan.

E-mail: iosu8990@mail.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW NAPHTHYL-CONTAINING THIOSEMICARBAZIDES AND THIOUREAS

Muldakhmetov Zeinulla — Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan,

E-mail: iosu@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9497-2545>;

Fazylov Serik — Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Scientific Associate of the Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan. Karaganda, Kazakhstan,

E-mail: iosu8990@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4240-6450>;

Nurkenov Oralgazy — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Synthesis of Biologically Active Substances of the Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan. Karaganda, Kazakhstan,

E-mail: nurkenov_oral@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1878-2787>;

Akhmetkarimova Zhanar — Ph.D., Associate Professor, Senior Researcher of the "National Center of Biotechnology" of the University of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: zhanarnf@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9782-5521>;

Seilkhanov Olhas — Master of natural sciences, Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Laboratory of engineering profile of NMR spectroscopy, Kokshetau, Kazakhstan,

E-mail: seilkhanov@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2322-8863>.

Abstract. This paper presents the results of a study of the synthesis, chemical structure, and properties of new naphthyl-containing thioureas and thiosemicarbazides, which are hybrid molecular systems. The main idea in this research was to try to create "buildings-blocks" of a bioactive system molecule with a wide range and favorable profile of hemorheological activity. In this context, naphthyl-containing compounds represent as yet unexplored and promising research objects. In the article, the condensation of naphthylisothiocyanate with hydrazides of pyridine carboxylic, 4-hydroxybenzoic and N-morpholinylacetic acids developed optimal conditions for the production of new,

previously unexplored naphthyl-containing thioureas and thiosemicarbazides, and established their structures. The effects of the structural features of new compounds on the rheological characteristics of blood are considered and the most promising samples for further in-depth study of their specific biological activity (*in vitro*) are identified. Results demonstrate the stability and validity of the applied experimental model. An increase in blood viscosity may be associated with both an increase in hematocrit and an increase in plasma viscosity, increased aggregation of red blood cells and a decrease in their deformability. It was found that these incubation conditions cause a significant increase in blood viscosity at a shear rate from 2 turnover·s⁻¹ to 60 turnover·s⁻¹, which indicates the formation of a hyperviscous state. Among the eight new compounds studied, 2-(2-morpholinoacetyl)-N-(naphthalene-1-yl) showed the greatest activity hydrazino-1-carbotioamide, 2-(4-hydroxybenzoyl)-N-(naphthalene-1-yl)hydrazino-1-carbotioamide and N-(naphthalene-1-yl)anabazino-1-carbotioamide, which helps to reduce blood viscosity under conditions of induced hyperviscosity *in vitro*.

Keywords: naphthylisothiocyanate, hydrazides, N-aminomorpholine, thiourea, thiosemicarbazide, plasma viscosity, incubation

Acknowledgment, funding: This research was funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (project BR2499292).

© З. Молдахметов¹, С. Фазылов^{1*}, О. Нүркенов¹, Ж. Ахметкәрімова²,
О. Сейілханов¹, 2025.

¹ҚР органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан;

²Ұлттық биотехнология орталығы, Астана, Қазақстан;

³Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан.

E-mail: iosu8990@mail.ru

ЖАҢА НАФТИЛДІ ТИОСЕМИКАРБАЗИДТЕР МЕН ТИОМОЧЕВИНАЛАРДЫҢ СИНТЕЗІ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

Молдахметов Зейнолла — Қазақстан Республикасы Ұлттық Ғылым академиясының академигі, химия ғылымдарының докторы, ҚР органикалық синтез және көмір химиясы институтының директоры, Қарағанды, Қазақстан,

E-mail: iosurk@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9497-2545>;

Фазылов Серік — Қазақстан Республикасы Ұлттық Ғылым академиясының академигі, химия ғылымдарының докторы, ҚР органикалық синтез және көмір химиясы институтының басты ғылым қызметкері, Қарағанды, Қазақстан,

E-mail: iosu8990@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4240-6450>;

Нүркенов Оралғазы — химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР органикалық синтез және көмір химиясы институтының биологиялық белсенді заттар лабораториясының меңгерушісі, Қарағанды, Қазақстан,

E-mail: nurkenov_oral@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1878-2787>;

Ахметкәрімова Жанар — PhD, қауымдастырылған профессор, Ұлттық биотехнология орталығының аға ғылыми қызметкері, Астана, Қазақстан,

E-mail: zhanarnf@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9782-5521>;

Сейілханов Олжас — Жаратылыстану ғылымдарының магистрі, Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, ЯМР спектроскопиясының инженерлік бейіні зертханасы, Көкшетау, Қазақстан, E-mail: seilkhanov@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2322-8863>.

Аннотация: Бұл жұмыста гибридті молекулалық жүйелер болып табылатын жаңа нафтилқұрамды тиомочевиналар мен тиосемикарбазидтердің синтезін, химиялық құрылымын және олардың биологиялық қасиеттерін қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Бұл зерттеудің негізгі идеясы биоактивті жүйенің молекулалары, кең спектрлі және қолайлы гемореологиялық белсенділік профиліне ие негізгі "buildings-blocks" құру әрекеті болды. Бұл тұрғыда нафтилқұрамды қосылыстар әлі зерттелмеген және өзекті зерттеу нысандары болып табылады. Мақалада нафтилизотиоцианаттың және пиридинкарбон, 4-гидроксibenзой және N-морфолинил сірке қышқылдарының гидразидтерімен конденсациясы нәтижесінде жаңа, бұрын зерттелмеген нафтилқұрамды тиомочевиналар мен тиосемикарбазидтерді алудың оңтайлы шарттарын әзірленген, олардың құрылымдары белгіленген. Жаңа нафтилқұрамды тиомочевиналар мен тиосемикарбазидтер қосылыстарының құрылымдық ерекшеліктерінің қанның реологиялық сипаттамаларына әсері қарастырылып, олардың нақты биологиялық белсенділігін (*in vitro*) кейіннен тереңдетіп зерттеу үшін ең перспективалы үлгілер анықталды. Жұмыста алынған ғылыми нәтижелер қолданылған тәжірибелік модельдің зерттеулер нәтижесінде алынған жаңа ғылыми мәліметтердің тұрақтылығы мен шынайы жарамдылығын көрсетеді. Зерттеу барысында қанның тұтқырлығының жоғарылауы негізінен тәжірибелік нәтижелер бойынша гематокриттің жоғарылауымен де, плазманың тұтқырлығының жоғарылауымен де, эритроциттердің агрегациясының жоғарылауымен және олардың деформациялануының көрсеткіштерінің төмендеуімен байланысты болуы мүмкін. Бұл инкубациялық жағдайлар көрсеткіштері $2 \text{ айн} \cdot \text{с}^{-1}$ -ден $60 \text{ айн} \cdot \text{с}^{-1}$ -ге дейін ыдысу жылдамдығында қанның тұтқырлығының сенімді жоғарылауын тудыратыны анықталды, бұл зерттеулі жаңа заттардың әсерінен гипервискозды жағдайдың қалыптасуын көрсетеді. Зерттелген сегіз жаңа органикалық қосылыстардың ішінде 2-(2-морфолиноацетил)-N-(нафта-лен-1-ил)гидразино-1-карботиоамид, 2-(4-гидроксibenзоил)-N-(нафта-лен-1-ил)гидразино-1-карботиоамид және N-(нафта-лен-1-ил)анабазино-1-карботиоамид, *in vitro* индукцияланған гипервискоздық жағдайында қанның тұтқырлығын төмендетуге ықпал етеді.

Түйін сөздер: нафтилизотиоцианат, гидразидтер, N-аминоморфолин, тиомочевина, тиосемикарбазид, плазма тұтқырлығы, инкубация

Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырды (ПЦФ BR24992921).

© З. Мулдахметов¹, С. Фазылов^{1*}, О. Нуркенов¹, Ж. Ахметкаримова²,
О. Сейлханов³, 2025.

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан;

²Национальный центр биотехнологии, Астана, Казахстан;

³Кокшетауский университет им. Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан.

E-mail: iosu8990@mail.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ НАФТИЛСОДЕРЖАЩИХ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ И ТИОМОЧЕВИН

Мулдахметов Зейнолла — академик Национальной академии наук Республики Казахстан, доктор химических наук, директор Института органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан, E-mail: iosurk@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9497-2545>;

Фазылов Серик — академик Национальной академии наук Республики Казахстан, доктор химических наук, главный научный сотрудник Института органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан,

E-mail: iosu8990@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4240-6450>;

Нуркенов Оралгазы — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Синтеза биологически активных веществ Института органического синтеза и углехимии РК. Караганда, Казахстан,

E-mail: nurkenov_oral@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1878-2787>;

Ахметкаримова Жанар — PhD, ассоциированный профессор, старший научный сотрудник Национального центра биотехнологии, Астана, Казахстан,

E-mail: zhanarnf@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9782-5521>;

Сейлханов Олжас — магистр естественных наук, Кокшетауский университет им. Ш. Уалиханова, лаборатория инженерного профиля ЯМР-спектроскопии, Кокшетау, Казахстан,

E-mail: seilkhanov@mail.ru, ORSID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2322-8863>

Аннотация: В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза, химического строения и свойств новых нафтилсодержащих тиомочевин и тиосемикарбазидов, представляющих собой гибридные молекулярные системы. Основная идея в этом исследовании заключалась в попытке создать научную основу «buildings-blocks» молекулы биоактивной системы, обладающий широким спектром биологических свойств и благоприятным профилем гемореологической активности. В этом контексте нафтилсодержащие соединения представляют собой еще не исследованные и перспективные объекты исследования. В статье конденсацией нафтилизотиоцианата с гидразидами пиридинкарбоновых, 4-гидроксibenзойной и N-морфолинилуксусной кислот разработаны оптимальные условия получения новых, ранее не изученных нафтилсодержащих тиомочевин и тиосемикарбазидов, установлены их структуры. Рассмотрены влияния структурных особенностей новых соединений на реологические характеристики крови и выявлены наиболее перспективные образцы новых нафтилсодержащих тиомочевин и тиосемикарбазидов для последующего углублённого изучения их специфической биологической активности (*in vitro*). Результаты демонстрируют стабильность и валидность применённой экспериментальной модели. В исследованных условиях с новыми нафтилсодержащими тиомочевинами и тиосемикарбазидами

повышение вязкости крови может быть связано как с увеличением гематокрита, так и с повышением вязкости плазмы, усилением агрегации эритроцитов и снижением их деформируемости. Установлено, что данные условия инкубации вызывают достоверное повышение вязкости крови при скорости сдвига от 2 об·с⁻¹ до 60 об·с⁻¹, что свидетельствует о формировании гипервязкого состояния. Среди восьми исследованных новых соединений наибольшую активность проявили 2-(2-морфолиноацетил)-N-(нафтален-1-ил) гидразино-1-карботиоамид, 2-(4-гидроксibenзоил)-N-(нафтален-1-ил)гидразино-1-карботиоамид и N-(нафтален-1-ил)анабазино-1-карботиоамид, наиболее способствующие снижению вязкости крови в условиях индуцированной гипервязкости *in vitro*.

Ключевые слова: нафтилизотиоцианат, гидразиды, N-аминоморфолин, тиомочевина, тиосемикарбазид, вязкость плазмы, инкубирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (ПЦФ BR24992921).

Введение. Химические «строительные блоки» являются важными компонентами, которые стимулируют инновации в различных отраслях, от фармацевтических препаратов до материаловедения. Эти фундаментальные молекулы образуют основу бесчисленных продуктов, что позволяет ученым разрабатывать новые материалы, лекарства и технологии. По мере продвижения исследования, способы, с помощью которых химические строительные блоки синтезируются и используются, продолжают развиваться. Сегодня передовые инновации меняют ландшафт химии, раздвигая границы того, что возможно. В этом отношении в последние годы большое значение в научной среде приобрели открытие и разработка гибридных лекарственных препаратов со значительным биологическим профилем. Основная идея в этих исследованиях заключалась в попытке создать молекулы лекарственных средств, обладающих максимальной терапевтической активностью и широким спектром действий (Dobrovolskyi et al., 2019). Это объясняется ожидаемыми преимуществами гибридных препаратов по сравнению с монокомпонентными (большей эффективностью, ускоренным наступлением эффекта, большей безопасностью и лучшей переносимостью при сопоставимой эффективности) за счет применения более низких доз одного или нескольких компонентов комбинации, а также удобством применения (уменьшением количества одновременно принимаемых таблеток, упрощением схемы приема) (Poplavskaya et.al., 1983). Кроме того, применение гибридного препарата в ряде случаев позволяет уменьшить частоту возникновения нежелательных реакций на один из компонентов комбинации или же осуществлять терапию одновременно существующих (сопутствующих) заболеваний с различным патогенезом (Dobrovolskyi et al., 2019). В настоящей работе нами представлены результаты исследования синтеза и гемореологической активности новых нафтилсодержащих тиомочевин и тиосемикарбазидов на модели синдрома повышенной вязкости крови *in vitro*.

Сероорганические соединения представляют собой один из наиболее широко распространённых и исследуемых классов органических веществ, обладающих уникальными физико-химическими свойствами и высоким биологическим потенциалом. Их многообразию и функциональной гибкости обуславливают широкое применение их в качестве лекарственных препаратов, а также в синтезе других биологически активных соединений, находящихся применение в фармацевтической, агрохимической и биотехнологической отраслях (Fedorova et al., 1998). Химическое строение сероорганических соединений отличается чрезвычайным разнообразием, что обусловлено содержать фрагменты с такими типами связей, как C–S, C=S, SH, C–N–S и др. (Hogue et al., 1992; 1993). Особую научную и практическую ценность среди сероорганических производных представляют соединения на основе тиосемикарбазидов и тиомочевины, которые получили широкое распространение в качестве компонентов антимикробных, противотуберкулёзных и других лекарственных средств. Эти вещества нашли широкое применение в качестве платформы для разработки антимикробных препаратов.

Нафтилсодержащие производные, обладая высокой антимикробной активностью и значительным фармакологическим потенциалом (Sycheva et al., 2019), нашли широкое применение в фармакологии. Их способность к участию в разнообразных химических модификациях открывает возможности для направленного синтеза соединений с заданными свойствами (Marzaro, et al., 2019). В то же время такие гибридные молекулярные системы, основанные на сочетании нафтиловых фрагментов с функционально замещёнными тиомочевинами и тиосемикарбазидами, остаются сравнительно малоизученными, что обуславливает актуальность их дальнейшего исследования. Такие системы обладают потенциалом к проявлению важных биологических свойств субстратов, включая высокую аффинность к биомешинам на клеточном уровне и улучшенные фармакокинетические характеристики (Femina et al., 2019; Jelen et al., 2015). Следует отметить, что патологические изменения реологических свойств крови занимают ключевое место в патогенезе ряда тяжёлых хронических и острых заболеваний, таких как ишемический инсульт, инфаркт миокарда, гипертоническая болезнь, бронхиальная астма, сахарный диабет и другие (Walker et al., 1981; Gabrielyan et al., 1985). Несмотря на достижения в области изучения молекулярных механизмов нарушений гемореологии, арсенал эффективных фармакологических средств, способных корректировать данные изменения, остаётся крайне ограниченным (Muraviev et al., 2009). На сегодняшний день наиболее широко применяются препараты, такие как пентоксифиллин, клопидогрел, тиклопидин, аспирин, а также гиполипидемические средства (Zborovskiy et al., 2003). Однако их использование сопряжено с рядом ограничений, обусловленных недостаточной эффективностью и высокой частотой побочных эффектов, включая диспептические расстройства, кишечные кровотечения, кожные геморрагии, лейкопению, тромбоцитопению и агранулоцитоз.

Указанные обстоятельства обуславливают необходимость поиска новых

классов соединений, обладающих выраженной гемореологической активностью и благоприятным профилем безопасности. В этом контексте нафтилсодержащие тиомочевины и тиосемикарбазиды представляют собой перспективные объекты исследования, способные существенно пополнить арсенал средств фармакологической коррекции гемореологических нарушений. В серии исследований, проведённых на базе Национального центра биотехнологии, было установлено наличие гемореологической активности у ряда нафтилсодержащих тиомочевин и тиосемикарбазидов, что подтверждает перспективность данных соединений для дальнейшей разработки новых эффективных корректоров нарушений реологических свойств крови (Roitman et.al., 2003). Целью настоящей работы явилось направленный синтез и изучение влияния новых нафтилсодержащих тиомочевин и тиосемикарбазидов, на реологические характеристики крови и выявления наиболее перспективных кандидатов для последующего углублённого изучения их специфической биологической активности.

Материалы и методы. С целью расширения арсенала биоактивных соединений нами синтезированы 7 новых нафтилсодержащих тиомочевин и тиосемикарбазидов 1-7.

Состав и строение соединений 1-7 подтверждены данными ИК-, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии, а также данными двумерных спектров COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (частота 399.78 и 100.53 МГц соответственно) с использованием растворителей ДМСО- d_6 и CDCl_3 . Химические сдвиги измеряли относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного растворителя. ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в таблетках KBr в области 400-4000 cm^{-1} . Элементный анализ (C,H,N) выполняли на приборе EuroVector Elemental Analyser. Температуры плавления определяли на приборе «SMP10». ТСХ анализ выполняли на пластинках Silufol UV-254, проявляли параами йода.

Общая методика получения нафтилсодержащих тиосемикарбазидов (1-5).

К смеси 0,0027 ммоль гидразида (изоникотиновой, никотиновой, N-морфолиноуксусной, 4-гидроксибензойной кислот) и аминоморфолином в 15 мл этанола добавляли при перемешивании 0,0027 ммоль 1-нафтилизотиоцианата в 15 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при температуре 90°C течение 3-5 ч, продукт отфильтровали, сушили и перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

N-(Нафтален-1-ил)-2-изоникотиноилгидразино-1-карботиоамид (1). Выход 1 составил 0,75 г (86,7%), т. пл. 221-225°C.

N-(Нафтален-1-ил)-2-никотиноилгидразино-1-карботиоамид (2). Выход 2 составил 0,70 г (80,4%), белый порошок, т. пл. 202-204°C.

2-(2-Морфолиноацетил)-N-(нафтален-1-ил)-гидразино-1-карботиоамид (3). Выход продукта 3 составил 0,9 г (93%), белый порошок, т. пл. 207-208°C.

2-(4-гидроксибензоил)-N-(нафтален-1-ил)-гидразино-1-карботиоамид (4). Выход продукта 4 составил 0,4 г (44,5%), белый порошок, т. пл. 198-200°C.

1-Морфолино-3-(нафтален-1-ил)тиомочевина (5). Выход продукта **5** составил 0,62 г (80%), светло-желтый порошок, т. пл. 164-165°C.

Общая методика получения нафтилсодержащих тиомочевин (6-7).

К смеси 0,0027 ммоль алкалоида (цитизин и анабазин) в 15 мл этанола добавляли при перемешивании 0,0027 ммоль 1-нафтилизотиоцианата в 15 мл этанола. Реакционную смесь перемешивали при температуре 90°C течение 1-2 ч, продукт отфильтровали, сушили и перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

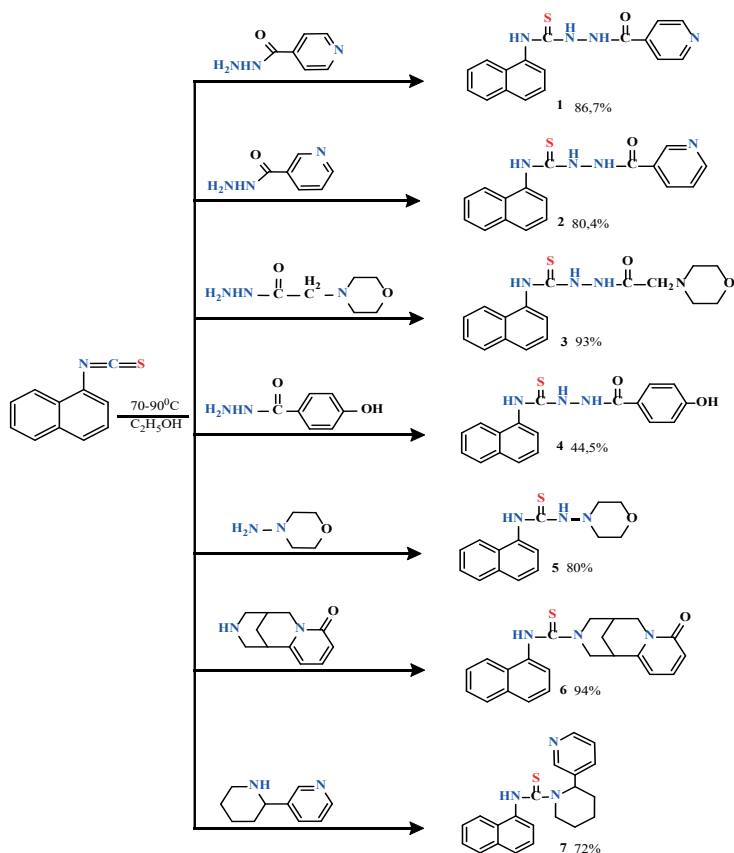
1N-(Нафтален-1-ил)цитизино-1-карботиоамид (6). Выход **6** составил 0,92 г (94%), белый порошок, т. пл. 260-262°C.

N-(Нафтален-1-ил)анабазино-1-карботиоамид (7). Выход **7** составил 0,65 г (72%), белый порошок, т. пл. 163-165°C.

Результаты и обсуждение.

Изучение гемореологической активности. Для первичной оценки гемореологической активности исследуемых соединений была использована *in vitro* модель синдрома повышенной вязкости крови (СПВК), специально разработанная для воспроизведения ключевых патологических изменений реологических свойств крови, характерных для различных клинических состояний. Использование данной модели обусловлено её высокой воспроизводимостью, физиологической релевантностью и возможностью количественной оценки эффектов тестируемых соединений (Gabrielyan, et al., 1985). Модель гипервязкости воспроизводили путём инкубации образцов крови при температуре 43,0°C в течение 60 минут. Установлено, что воздействие указанных температурных условий приводит к достоверному увеличению вязкости крови за счёт усиления агрегации эритроцитов и снижения их деформируемости. Такие изменения являются ключевыми механизмами развития гемореологических нарушений, характерных для широкого круга сосудистых и метаболических патологий (Gabrielyan et al., 1985). Измерение вязкости крови проводили с использованием ротационного вискозиметра Brookfield DV2T, что позволяло фиксировать изменения вязкости на различных скоростях вращения шпинделя (2, 4, 6, 8, 12, 20 и 40 об·с⁻¹). Такой подход обеспечивает комплексную оценку влияния соединений как на деформируемость эритроцитов при высоких скоростях сдвига, так и на их агрегационные свойства при низких скоростях (Gabrielyan et al., 1985). Кровь отбирали у здоровых самцов крыс породы Wistar, что обеспечивало стандартизацию биологического материала. После определения исходных значений вязкости, пробы инкубировали с исследуемыми веществами (конечная концентрация 10-1г/мл) в среде ДМСО при 43,0°C в течение 60 минут. Контрольные пробы содержали эквивалентное количество ДМСО без активных соединений. Такой протокол позволял минимизировать влияние растворителя на реологические свойства крови и объективно оценивать действие тестируемых соединений. Использование данной *in vitro* модели предоставило возможность имитировать СПВК в условиях лабораторного эксперимента, что является важным инструментом для раннего выявления и предварительного скрининга веществ с потенциальным гемореологическим эффектом (таблица 1).

Обсуждение результатов. Из литературы известно (Sinicropi et.al., 2022), что многие гидразиды являются не только важными фармакологически активными лекарственными препаратами и проявляют широкий спектр высокой физиологической активности, но и служат исходными синтонами для дальнейших модификаций. Одним из известных методов использования гидразидов является метод получения на их основе тиосемикарбазидного каркаса, поскольку известно, что многие тиосемикарбазидные и тиоамидные производные (тиоацетазон – тиосемикарбазон п-ацетаминобензальдегида, α -метилбензилтиомочевина и др.) обладают бактериостатической и противовирусной активностью (Sogoseanu et.al., 2022). Изотиоцианатный способ, ввиду своей высокой реакционной способности, позволяет ввести в структуру гидразидов тиоамидную группу с образованием тиосемикарбазидов, что не только расширяет границы модификации этих соединений, но и может привести к возникновению новых видов биоактивности и возможному снижению токсичности соединений. Конденсацией нафтилизотиоцианата с гидразидами пиридинкарбоновых, 4-гидроксibenзойной и N-морфолинилуксусной кислот, а также аминоморфолином в спиртовом растворе при эквимольном соотношении используемых реагентов были синтезированы их тиосемикарбазидные производные (1)–(5), потенциально обладающие биологической активностью.



В ИК-спектрах синтезированных соединений **(1)**-**(5)** имеется полоса поглощения в области $1519\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, характерная для C=S группы тиосемикарбазидного фрагмента, полосы поглощения амидной группы C(O)NH проявляются в области 1682 см^{-1} , группа NH проявляется в виде пика средней интенсивности при $3279\text{--}3236\text{ см}^{-1}$ (рисунки 1 и 2).

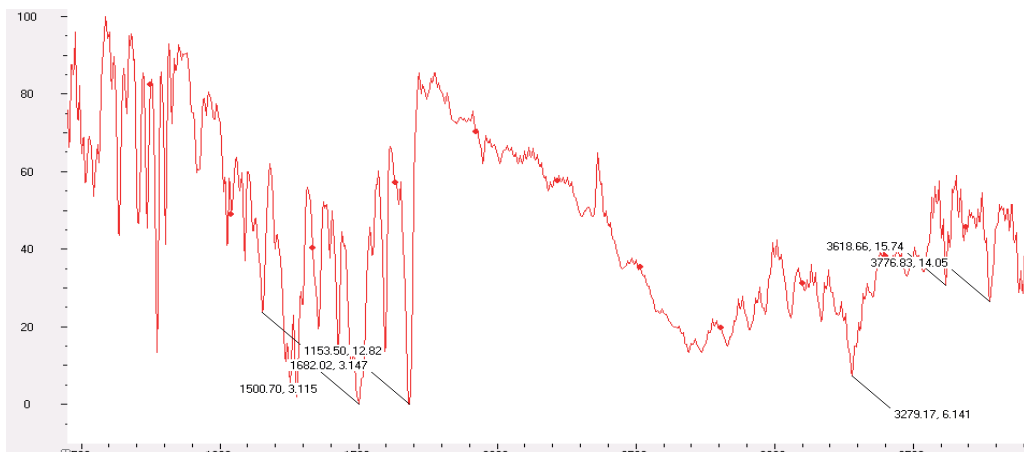


Рисунок 1 - ИК-спектр N-(нафтаден-1-ил)-2-никотиноил- гидразино-1-карботиоамида **(2)**

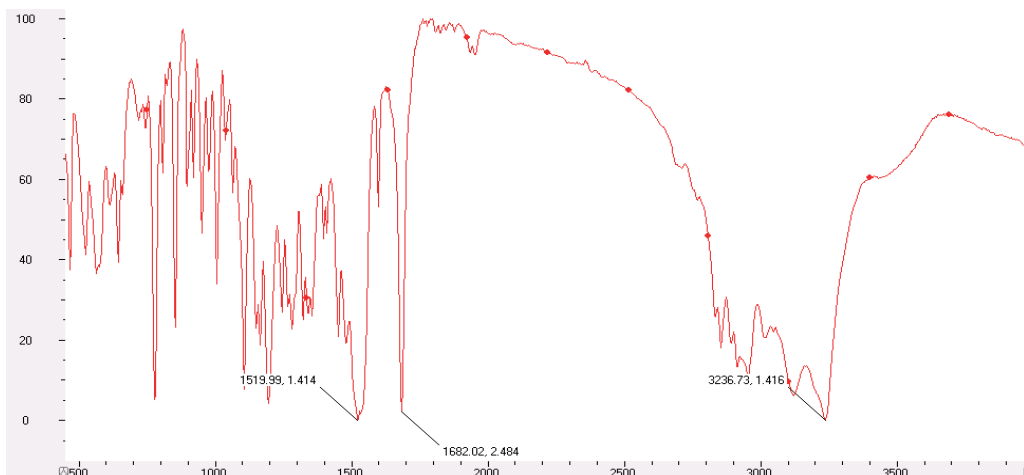
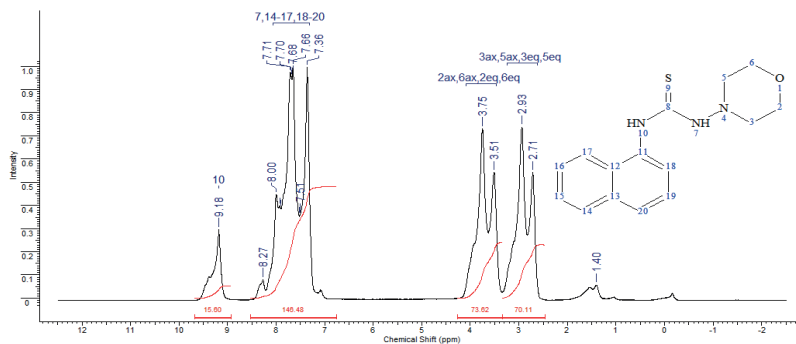
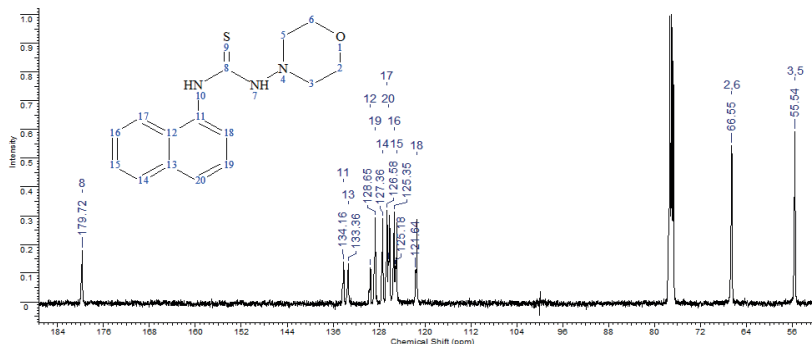


Рисунок 2 - ИК-спектр 2-(2-морфолиноацетил)-N-(нафтаден-1-ил)- гидразино-1-карботиоамид **(3)**

В спектре ЯМР ^1H соединения **(5)** морфолиновые протоны H-3ax,5ax,3eq,5eq и H-2ax,6ax,2eq,6eq проявились двумя четырехпротонными мультиплетом при 2.71-2.93 и 3.51-3.75 м.д. соответственно (рисунок 3). Нафталиновые протоны H-14-17,18-20 и тиоамидный протон H-7 проявились восьмипротонным мультиплетом при 7.07-8.33 м.д. Тиоамидный протон H-10 регистрировался однопротонным мультиплетом при 9.18-9.39 м.д.

Рисунок 3 - ЯМР ^1H -спектр 1-морфолин-3-(нафталин-1-ил)тиомочевина (5)

В спектре ЯМР ^{13}C соединения сигналы углеродных атомов морфолинового фрагмента проявились при 55.54 (C-3,5) и 66.55 (C-2,6) м.д. (рисунок 4). Атомы углерода нафталинового фрагмента проявились при 121.64 (C-18), 125.11 (C-15), 125.35 (C-16), 126.28 (C-20), 126.58 (C-17), 127.55 (C-14), 128.65 (C-19), 129.67 (C-12), 133.36 (C-13), 134.45 (C-11) м.д. Тиоамидный углеродный атом C-8 резонировал при 179.72 м.д.

Рисунок 4 - ЯМР ^{13}C -спектр 1-морфолин-3-(нафталин-1-ил)тиомочевина (5)

Строение соединения было подтверждено также методами двумерной спектроскопии ЯМР COSY (^1H - ^1H), HMQC (^1H - ^{13}C) и HMBC (^1H - ^{13}C), позволяющей установить спин-спиновые взаимодействия гомо- и гетероядерной природы. Наблюдаемые корреляции ЯМР COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C) в молекуле представлены на рисунке 5.

В спектрах ^1H - ^1H COSY соединения наблюдаются спин-спиновые корреляции через три связи протонов соседних метилен-метиленовых групп $\text{H}^{3\text{ax},5\text{ax}}\text{-H}^{3\text{eq},5\text{eq}}$ (2.73, 2.98 и 2.98, 2.73), $\text{H}^{3\text{ax},5\text{ax}}\text{-H}^{2\text{ax},6\text{ax}}$ (2.69, 3.50 и 3.50, 2.69) м.д.

Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены с помощью спектроскопии ^1H - ^{13}C HMQC для следующих присутствующих в соединении пар: $\text{H}^{3\text{ax},5\text{ax}}\text{-C}^{3,5}$ (2.71, 55.64), $\text{H}^{3\text{eq},5\text{eq}}\text{-C}^{3,5}$ (2.99, 55.56), $\text{H}^{2\text{ax},6\text{ax}}\text{-C}^{2,6}$ (3.51, 66.60), $\text{H}^{2\text{eq},6\text{eq}}\text{-C}^{2,6}$ (3.80, 66.60), $\text{H}^{19}\text{-C}^{19}$ (7.69, 128.00), $\text{H}^{17}\text{-C}^{17}$ (7.36, 126.45), $\text{H}^{18}\text{-C}^{18}$ (7.67, 121.48), $\text{H}^{16}\text{-C}^{16}$ (7.71, 125.04) м.д.

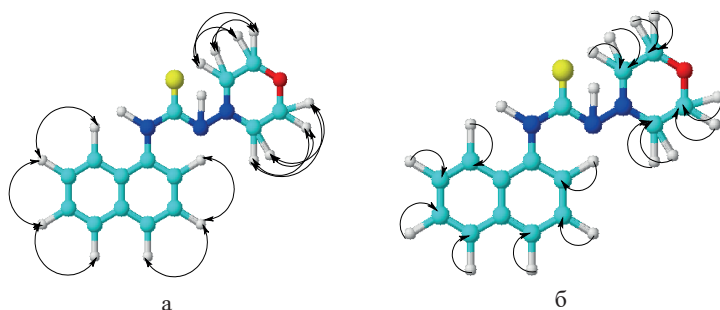
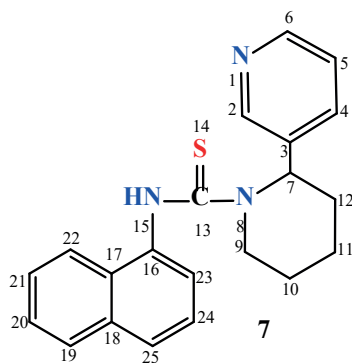


Рисунок 5 - Схема корреляций в спектрах COSY (^1H - ^1H) (а),
HMQC (^1H - ^{13}C) (б) соединения (5)



В спектре ЯМР ^1H соединения (7) пиперидиновые протоны анабазинового фрагмента Н-10ах,10еқ,11ах,11еқ проявились четырехпротонным мультиплетом при 1.07-1.60 м.д. Пиперидиновые протоны Н-12ах и Н-12еқ регистрировались однопротонными синглетом и мультиплетом при 1.89 и 2.11-2.26 м.д. соответственно. Пиперидиновые протоны Н-9ах и Н-9еқ проявились однопротонными мультиплетами при 2.87-3.02 и 4.07-4.42 м.д. соответственно. Пиперидиновый протон Н-7ах проявился однопротонным мультиплетом при 6.27-6.44 м.д. Пиридиновые протоны анабазинового фрагмента Н-2,6 регистрировались двухпротонным мультиплетом при 8.34-8.70 м.д. Оставшиеся пиридиновые протоны Н-4,5, тиамидный протон Н-15 и нафталиновые ароматические протоны Н-23-25,19-22 проявились десятипротонным мультиплетом при 7.14-7.94 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения (7) сигналы углеродных атомов пиперидинового фрагмента анабазиновой группы проявились при 18.79 (С-11), 24.97 (С-10), 27.34 (С-12), 45.22 (С-9) и 57.72 (С-7) м.д. Атомы углерода пиридинового фрагмента анабазиновой группы регистрировались при 127.33 (С-5), 134.31 (С-4), 136.33 (С-3) и 148.26 (С-2,6) м.д. Атомы углерода нафталинового фрагмента проявились при 123.28 (С-23), 125.42 (С-25), 126.32 (С-17), 126.64 (С-24), 127.17 (С-19,20), 127.33 (С-21,22), 128.43 (С-18), 129.55 (С-16) м.д. Тиамидный углеродный атом С-13 резонировал при 185.48 м.д.

Строение соединения (7) было подтверждено также методами двумерной спектроскопии ЯМР COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C), позволяющей установить

спин-спиновые взаимодействия гомо- и гетероядерной природы. Наблюдаемые корреляции ЯМР COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C) в молекуле представлены на схемах.

В спектрах ^1H - ^1H COSY соединения (7) наблюдаются спин-спиновые корреляции через три связи протонов соседних метин-метинных групп $\text{H}^{9\text{ax}}\text{-H}^{9\text{eq}}$ (2.90, 4.24 и 4.24, 2.90), $\text{H}^5\text{-H}^6$ (7.15, 8.35 и 8.35, 7.15) м.д.

Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены с помощью спектроскопии ^1H - ^{13}C HMQC для следующих присутствующих в соединении (7) пар: $\text{H}^{11\text{ax}}\text{-C}^{11}$ (1.41, 19.00), $\text{H}^{11\text{eq}}\text{-C}^{11}$ (1.57, 19.00), $\text{H}^{10\text{ax},10\text{eq}}\text{-C}^{10}$ (1.42, 24.84), $\text{H}^{12\text{ax}}\text{-C}^{12}$ (1.88, 27.22), $\text{H}^{12\text{eq}}\text{-C}^{12}$ (2.14, 27.23), $\text{H}^{9\text{ax}}\text{-C}^9$ (2.91, 45.12), $\text{H}^{9\text{eq}}\text{-C}^9$ (4.19, 45.17), $\text{H}^{7\text{ax}}\text{-C}^7$ (6.27, 57.74), $\text{H}^{2,6}\text{-C}^{2,6}$ (8.37, 148.24), $\text{H}^4\text{-C}^4$ (7.50, 134.77), $\text{H}^5\text{-C}^5$ (7.34, 126.46), $\text{H}^{25}\text{-C}^{25}$ (7.19, 123.82), $\text{H}^{24}\text{-C}^{24}$ (7.67, 127.86), $\text{H}^{23}\text{-C}^{23}$ (7.74, 122.40) м.д.

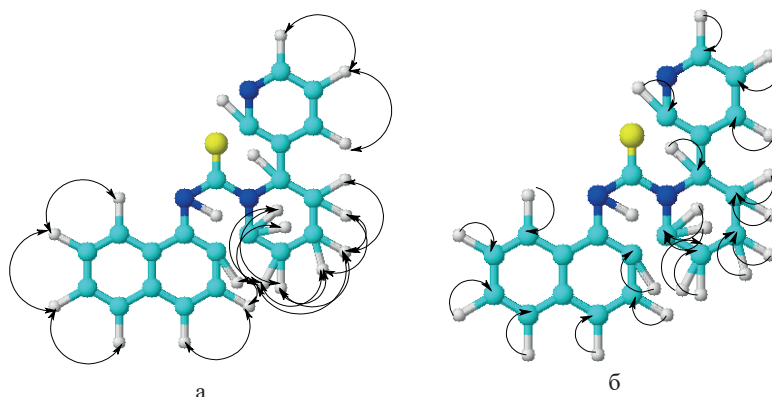


Рисунок 6 - Схема корреляций в спектрах COSY (^1H - ^1H) (а), HMQC (^1H - ^{13}C) (б) и HMBC (^1H - ^{13}C) (в) соединения (7)

Результаты изучения гемореологической активности

Результаты экспериментов продемонстрировали, что инкубация крови при $43,0^\circ\text{C}$ в течение 60 мин приводит к значительному увеличению её вязкости на всех исследуемых скоростях вращения шпинделя, что подтверждает успешное формирование состояния гипервязкости и высокую надёжность выбранной *in vitro* модели для дальнейших исследований. Данные результаты демонстрируют стабильность и валидность применённой экспериментальной модели. Результаты биологического скрининга восьми исследуемых соединений, отражающие их влияние на показатели вязкости крови и перспективу использования для коррекции гипервязкости, представлены в таблице 1. Увеличение вязкости крови было зафиксировано как при низких, так и при высоких скоростях сдвига, отражая нарушение как клеточных, так и плазменных компонентов крови. Установлено, что данные условия инкубации вызывают достоверное повышение вязкости крови при скорости сдвига от $2\text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$ до $60\text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$, что свидетельствует о формировании гипервязкого состояния.

Таблица 1 - Влияние образцов 1-7 на вязкость крови (мПа*с) при различной скорости вращения шпинделя на модели гипервязкости крови *in vitro* (инкубации при 43°C)

Исследуемый показатель	Вязкость крови (мПа*с) при различной скорости вращения шпинделя, об/мин							
	2	4	6	8	12	20	40	60
соединение 1								
Исходная вязкость, n=2	3,74±0,04	3,16±0,02	2,59±0,03	1,88±0,03	1,5±0,06	1,08±0,03	0,99±0,01	0,93±0,01
Вязкость крови через 1 час в контроле, n=4	5,62±0,17 p1=0,004	4,2±0,07 p1=0,0012	3,17±0,13 p1=0,0758	2,68±0,05 p1=0,0013	2,25±0,05 p1=0,0020	1,97±0,02 p1=0,00002	1,28±0,02 p1=0,029	1,08±0,02 p1=0,0196
Вязкость крови через 1 час пробы с соед.1 , n=4	6,48±0,14 p1=0,0004 p2=0,0193	4,56±0,06 p1=0,0002 p2=0,0185	3,58±0,04 p1=0,0001 p2=0,0508	2,93±0,02 p1=0,0001 p2=0,0207	2,4±0,03 p1=0,0001 p2=0,0625	2,1±0,03 p1=0,00001 p2=0,0163	1,5±0,03 p1=0,0004 p2=0,0021	1,2±0,01 p1=0,00008 p2=0,0072
соединение 2								
Исходная вязкость, n=2	4,72±0,16	3,47±0,29	2,89±0,24	2,47±0,02	1,92±0,16	1,53±0,21	0,64±0,09	0,23±0,08
Вязкость крови через 1 час в контроле, n=4	5,56±0,28 p1=0,1830	4,55±0,14 p1=0,0308	3,68±0,09 p1=0,0361	3,2±0,03 p1=0,0001	2,51±0,16 p1=0,1301	2,27±0,17 p1=0,1079	1,41±0,12 p1=0,0293	0,97±0,14 p1=0,0481
Вязкость крови через 1 час пробы с соед.2 , n=4	7,15±0,04 p1=0,0001 p2=0,0036	5,31±0,06 p1=0,0017 p2=0,0060	4,24±0,02 p1=0,0019 p2=0,0031	3,55±0,03 p1=0,0001 p2=0,0005	3,19±0,01 p1=0,0004 p2=0,0125	2,39±0,08 p1=0,0158 p2=0,6103	2,01±0,07 p1=0,0006 p2=0,0126	1,4±0,04 p1=0,0002 p2=0,0626
соединение 3								
Исходная вязкость, n=2	4,57±0,38	3,62±0,30	2,73±0,32	2,33±0,25	2,02±0,09	1,53±0,04	0,66±0,36	0,45±0,27
Вязкость крови через 1 час в контроле, n=4	8,34±0,08 p1=0,0002	5,67±0,03 p1=0,0009	4,27±0,03 p1=0,0033	3,7±0,05 p1=0,0029	2,92±0,04 p1=0,0005	2,23±0,03 p1=0,0002	1,72±0,03 p1=0,0173	1,28±0,02 p1=0,0155
Вязкость крови через 1 час пробы с соед.3 , n=4	7,60±0,24 p1=0,0043 p2=0,0508	5,31±0,05 p1=0,0023 p2=0,0018	4,11±0,03 p1=0,0051 p2=0,0227	3,07±0,25 p1=0,2080 p2=0,0891	2,44±0,17 p1=0,2434 p2=0,0588	2,09±0,04 p1=0,0031 p2=0,0565	1,32±0,04 p1=0,0727 p2=0,0006	1,09±0,02 p1=0,0359 p2=0,0008
соединение 4								
Исходная вязкость, n=2	4,9±0,63	3,54±0,24	2,98±0,10	2,47±0,02	2,07±0,04	1,52±0,12	1,13±0,09	0,99±0,10
Вязкость крови через 1 час в контроле, n=4	6,64±0,19 p1=0,0408	4,6±0,30 p1=0,1404	3,63±0,24 p1=0,2209	3,01±0,14 p1=0,1071	2,43±0,11 p1=0,1546	2,04±0,11 p1=0,0747	1,41±0,11 p1=0,2442	1,18±0,06 p1=0,2159
Вязкость крови через 1 час пробы с соед.4 , n=4	6,29±0,23 p1=0,0929 p2=0,3657	4,37±0,19 p1=0,1044 p2=0,6127	3,47±0,14 p1=0,1499 p2=0,6610	2,96±0,13 p1=0,1149 p2=0,8313	2,47±0,10 p1=0,0969 p2=0,8554	1,97±0,09 p1=0,0662 p2=0,6951	1,28±0,08 p1=0,4175 p2=0,4615	1,05±0,06 p1=0,6673 p2=0,2688
соединение 5								
Исходная вязкость, n=2	6,2±0,07	4,67±0,51	3,46±0,14	2,85±0,08	2,39±0,04	1,91±0,03	1,27±0,02	0,64±0,24
Вязкость крови через 1 час в контроле, n=4	9,47±0,62 p1=0,0458	7,46±0,14 p1=0,0038	6,08±0,05 p1=0,0001	4,65±0,08 p1=0,0003	3,78±0,13 p1=0,0041	3,41±0,12 p1=0,00232	2,23±0,02 p1=0,00003	2,1±0,03 p1=0,0015
Вязкость крови через 1 час пробы с соед.5 , n=4	7,5±0,33 p1=0,1011 p2=0,0631	6,21±0,03 p1=0,0161 p2=0,0004	4,32±0,12 p1=0,0220 p2=0,00003	3,55±0,11 p1=0,0302 p2=0,0006	2,93±0,04 p1=0,0025 p2=0,0022	2,38±0,09 p1=0,0551 p2=0,0013	1,49±0,01 p1=0,0008 p2=0,00005	1,32±0,02 p1=0,0228 p2=0,00001
соединение 6								
Исходная вязкость, n=2	5,59±0,93	4,03±0,41	3,12±0,81	2,67±0,84	1,91±0,31	1,14±0,03	0,41±0,05	0,3±0,01
Вязкость крови через 1 час в контроле, n=4	8,51±0,83 p1=0,1566	6,43±0,81 p1=0,1897	5,19±0,42 p1=0,1012	3,95±0,29 p1=0,1929	2,9±0,18 p1=0,07020	2,13±0,08 p1=0,0025	1,39±0,02 p1=0,00005	1,18±0,01 p1=0,0003
Вязкость крови через 1 час пробы с соед.6 , n=4	9,83±0,31 p1=0,0090 p2=0,2721	7,71±0,75 p1=0,0593 p2=0,3815	5,81±0,23 p1=0,0224 p2=0,3337	4,39±0,15 p1=0,0664 p2=0,3217	3,57±0,02 p1=0,0022 p2=0,0225	2,36±0,04 p1=0,0001 p2=0,867	1,6±0,04 p1=0,0001 p2=0,0091	1,27±0,01 p1=0,00042 p2=0,0044
соединение 7								
Исходная вязкость, n=2	4,79±0,04	4,14±0,38	3,41±0,18	2,68±0,22	2,22±0,19	1,71±0,20	1,41±0,07	0,9±0,09
Вязкость крови через 1 час в контроле, n=4	9,1±0,33 p1=0,0021	7,02±0,17 p1=0,0023	5,72±0,29 p1=0,0143	4,28±0,23 p1=0,0231	3,07±0,10 p1=0,0205	2,38±0,11 p1=0,0555	1,87±0,10 p1=0,0662	1,63±0,19 p1=0,1131
Вязкость крови через 1 час пробы с соед.7 , n=4	8,16±0,42 p1=0,0119 p2=0,2022	6±0,10 p1=0,0053 p2=0,0051	4,39±0,10 p1=0,0135 p2=0,0130	3,12±0,24 p1=0,4033 p2=0,0280	2,35±0,10 p1=0,6063 p2=0,0059	2,06±0,08 p1=0,1689 p2=0,0976	1,52±0,05 p1=0,3394 p2=0,0401	1,27±0,08 p1=0,0683 p2=0,2145
Примечание:								
n – количество проб в группе; p – уровень значимости;								
p1<0,05 – статистически значимые различия по сравнению с исходными значениями;								
p2<0,05 – статистически значимые различия по сравнению с соответствующими значениями в контрольных пробах								

Результаты проведённого исследования убедительно продемонстрировали эффективность применённой *in vitro* модели гипервязкости крови для выявления соединений с перспективной гемореологической активностью. Контрольный препарат – пентоксифиллин продемонстрировал ожидаемый гемореологический эффект, тем самым подтвердив надёжность, воспроизводимость и физиологическую релевантность выбранной методологии скрининга. Среди семи исследованных новых соединений наибольшую активность проявили 2-(2-морфолиноацетил)-N-(нафтален-1-ил) гидразино-1-карботиоамид (**3**), 2-(4-гидроксибензоил)-N-(нафтален-1-ил)гидразино-1-карботиоамид (**4**) и N-(нафтален-1-ил)анабазино-1-карботиоамид (**7**), способствующие снижению вязкости крови в условиях индуцированной гипервязкости *in vitro*.

Термин «синдром повышенной вязкости крови» был впервые введён L. Dintenfass (Dintenfass L., 1976), который обосновал клиническую значимость реологических изменений в патогенезе ряда тяжёлых заболеваний. Следует подчеркнуть, что СПВК не имеет специфической клинической симптоматики, и его диагностика возможна исключительно путём проведения специализированных лабораторных исследований (Roitman, 2001). Вязкость крови определяется совокупностью макрореологических и микрореологических факторов, включая объёмную концентрацию клеток крови (гематокрит), вязкость плазмы (определяемую содержанием белков, прежде всего фибриногена), а также параметры клеточной реологии деформируемость и агрегационную способность эритроцитов (Roitman, et.al., 2003). Повышение вязкости крови может быть связано как с увеличением гематокрита, так и с повышением вязкости плазмы, усилением агрегации эритроцитов и снижением их деформируемости. Следует отметить, что при высоких скоростях сдвига ведущим фактором изменения вязкости является деформируемость клеток, тогда как при низких скоростях их агрегационные свойства (Gabrielyan, et.al., 1985). Эти фундаментальные положения лежат в основе интерпретации полученных экспериментальных данных и позволяют проводить комплексный анализ влияния исследуемых соединений на различные уровни реологических нарушений.

На фоне индуцированного синдрома повышенной вязкости соединения **1**, **3**, **4** и **7** проявили выраженную гемореологическую активность, достоверно ограничивая рост вязкости крови. Эти соединения демонстрировали способность влиять одновременно на деформируемость эритроцитов и их агрегационные характеристики, что делает их перспективными кандидатами для дальнейших исследований. Полученные результаты указывают на потенциал данных соединений в качестве основ для разработки новых фармакологических агентов, направленных на коррекцию нарушений микроциркуляции, связанных с патологическим повышением вязкости крови.

Методика проведения экспериментов предусматривала однократное измерение исходных показателей вязкости крови для каждого животного, а также двойное измерение после инкубации в контрольных и опытных пробах для повышения надёжности данных. Статистическая обработка результатов осуществлялась с использованием программного обеспечения Microsoft Excel, с представлением

данных в формате «среднее значение \pm стандартная ошибка среднего значения», что соответствует требованиям международных стандартов по обработке биомедицинских данных.

Полученные результаты указывают на потенциал данных соединений в качестве основ для разработки новых фармакологических агентов, направленных на коррекцию нарушений микроциркуляции, связанных с патологическим повышением вязкости крови. Все процедуры, связанные с использованием лабораторных животных, проводились в соответствии с действующими нормами биоэтики и регламентированы положениями Европейской конвенции о защите позвоночных животных, используемых в научных целях (Страсбург, 1986г.). Протокол исследования в рамках проекта «Разработка инновационных гемостатических материалов с пролонгированным высвобождением коагулянтов» был одобрен Локальной этической комиссией Национального центра биотехнологии 01 октября 2024 года.

Заключение. Разработаны методы синтеза, исследованы химические строения и свойства новых нафтилсодержащих тиомочевин и тиосемикарбазидов, представляющих собой гибридные молекулярные системы, которые могут использоваться как «buildings-blocks» субстраты в поиске новых биоактивных систем. Выявлены наиболее перспективные кандидаты для последующего углублённого изучения их специфической биологической активности (*in vitro*). Показано влияние структурных особенностей новых ранее не изученных нафтилсодержащих тиомочевин и тиосемикарбазидов на реологические характеристики крови. Результаты демонстрируют стабильность и валидность применённой экспериментальной модели. Повышение вязкости крови может быть связано как с увеличением гематокрита, так и с повышением вязкости плазмы, усилением агрегации эритроцитов и снижением их деформируемости. Синтезированные новые нафтилсодержащие гибриды тиомочевин и тиосемикарбазидов могут рассматриваться в качестве потенциальных кандидатов для разработки новых высокоэффективных гемореологических средств. В последующем требуется детальное изучение механизмов их действия на клеточные и плазменные компоненты крови, фармакокинетических характеристик, а также токсикологических профилей. Основная идея в этом исследовании заключалась в попытке создать «buildings-blocks» молекулы биоактивной системы, обладающий широким спектром и благоприятным профилем гемореологической активности.

Литература

Добровольский В. (2019) Подходы к клинической разработке комбинированных лекарственных препаратов в Российской Федерации и Евразийском экономическом союзе с учетом требований действующего законодательства. Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения, 9(1). — Р. 14-27. DOI: <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2019-9-1-14-27>

Динтенфасс Л. (1976) Реология крови в диагностической и профилактической медицине. — Лондон.

Федорова О.В., Мордовский Г.Г., Русинов Г.Л., Овчинникова И.Г. (1998) Синтез и туберкулостатическая активность подандов с фрагментом семи- и тиосемикарбазонов в *in vitro* условиях. Хим. фарм. журн., 32(2). — Р. 11-12.

Фемина К.С., Джордж В., (2019) Синтез, характеристика и исследование фотокаталитических и диэлектрических свойств нанокомпозитов поли(1-нафтиламина) меди. *Mater. Today: Proceedings*, 9. — P. 120-126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.046>

Габриелян Э.С., Акопов С.Е. (1985) Клетки крови и кровообращение, Ереван: Айастан.

Хог Т., Ислам М.Р. (1992) Синтез некоторых 5-спиро-4-ацетил-2(ацетиламино) - 2-1,3,4-тиадиазолинов из кетонных тиосемикарбазонов. *J.Bangladesh Chem.Soc.*, - 5 (2). — P. 127-132.

Элен М., Бававеа Э.И., Паппа М., Курунакис А.П., Морак-М., Лодавска Б., Плута К. (2015) Синтез азафенотиозинов, содержащих хинолин/нафталин, и их мощные антиоксидантные свойства *in vitro*. *Med. Chem. Res*, 24. — P. 1725-1732. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00044-014-1247-y>

Марзаро Г., Далла Виа Л., Гарсия-Аргас А.Н., Далла Виа М., Чилин А. (2016) Новые производные бензохинолина, полученные путем непредсказуемой конденсации этилпропиолата и нафтиламинов: синтез и активность ингибирования топоизомеразы. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26 (20). — P. 4875-4878. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.09.031>

Муравьев А.В., Чепоров С.В. (2009) Гемореология (экспериментальные и клинические аспекты реологии крови). - Ярославль: Изд-во ЯГПУ.

Поплавская И.А., Халилова С.Д. (1983) Тиосемикарбазоны N-арилацетилформамидоксимов с противотуберкулезной активностью. *2 А.С. 879928. СССР*, 33.

Ройтман Е.В. (2001) Биореология. Клиническая гемореология. Основные понятия, показатели, оборудование. Клиническая лабораторная диагностика, - 5. — С. 25-32.

Ройтман Е.В. (2003) Клиническая гемореология. Тромбоз, гемостаз и реология, - 3. —С. 13-27.

Синикропи М., Керамелла Дж., Якопетта Д., Каталано А. (2022) Комплексы металлов с основаниями Шиффа: сбор данных и последние исследования биологической активности. *Международный журнал молекулярных наук*, - 23. — С.14849-14862.

Сорочану А., Барджан А. (2022) Перспективные и биомедицинские применения лигандов на основе Шиффа и их металлокомплексов: обзор. *Кристаллы*, - 12, - 10. — С.1436-1457.

Сычева Е.С., Муанова М.С., ЮВ.К., Ли Т. (2019) Соль гидрохлорида нафтоксифугитилгиперазина, обладающая свойствами ретарданта, - 14, - 3.

Уокер К.А., Уоллах М.Б., Хиршфельд Д.Р. (1981) Производные 1-(нафтилалкил)-1Н-имидазола, новый класс противосудорожных средств. *J. Med. Chem.*, - 24. —С. 67-74.

Зборовский А.Б., Тюренок И.Н. (2003) Осложнения фармакотерапии. —М.: Медицина.

References

Dobrovolsky V. (2019) Podkhody k klinicheskoy razrabotke kombinirovannykh lekarstvennykh preparatov v Rossiyskoy Federatsii i Evraziyskom ekonomicheskoy soyuze s uchetom trebovaniy deystvuyushchego zakonodatelstva. [Approaches to the clinical development of combined medicines in the Russian Federation and the Eurasian Economic Union, taking into account the requirements of current legislation]. *Bulletin of the Scientific Center for Expertise of Medical Devices*, - 9(1), - 14-27. DOI: <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2019-9-1-14-27> (in Russian)

Dintenfass L. (1976) Rheology of blood in diagnostic and preventative medicine. – London. (in English)

Fedorova O.V., Mordovsky G.G., Rusinov G.L., Ovchinnikova I.G. (1998) Sintez i tuberkulostaticheskaya aktivnost podandov s fragmentom semi- i tiosemikarbazonov v *in vitro* usloviyakh [Synthesis and tuberculostatic activity of subands with a fragment of seven- and thiosemicarbazones under *in vitro* conditions]. *Chemical farm. Journal*. 32(2). — P. 11-12. (in Russian)

Femina K.S., George V. (2019) Synthesis, Characterization and studies on photocatalytic and dielectric properties of Copper Poly(1-Naphthylamine) Nanocomposite. *Mater. Today: Proceedings*. 9. — P. 120-126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.046> (in English)

Gabrielyan E.S., Akopov S.E. (1985) Kletki krovi i krovoobrashchenie [Blood cells and blood circulation]. — Yerevan: Hayastan. (in Russian)

Hogue T., Islam M.R. (1992) Synthesis of some 5-spiro-4-acetyl-2(acetylamino)- Δ^2 -1,3,4-thiadiazoline from ketone thiosemicarbazones. *J.Bangladesh Chem.Soc.*, 5(2). — P. 127-132. (in English)

Jelen M., Bavavea E.I., Pappa M., Kourounakis A.P., Morak-M., łodawska B., Pluta K. (2015) Synthesis of quinoline/naphthalene-containing azaphenothiazines and their potent *in vitro* antioxidant properties. *Med. Chem. Res.*, 24. — P. 1725-1732. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00044-014-1247-y> (in English)

- Marzaro G., Dalla Via L., Garcia-Argaez A.N., Dalla Via M., Chilin A. (2016) Novel benzoquinoline derivatives via unpredicted condensation of ethyl propiolate and naphthylamines: Synthesis and topoisomerase inhibition activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26 (20). — P. 4875-4878. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.09.031> (in English)
- Muravyov A.V., Cheporov S.V. (2009) Gemoreologiya (eksperimentalnye i klinicheskie aspekty reologii krovi). [Hemorheology (experimental and clinical aspects of blood rheology)]. Yaroslavl: YaGPU Publishing House. (in Russian)
- Poplavskaya I.A., Khalilova S.D. (1983) Tiosemikarbazony N-arilatsetil-formamidoksimov s protivotuberkuleznoy aktivnostyu [Thiosemicarbazones of N-arylacetylformamidoximes with antituberculous activity]. 2 A.S. 879928. USSR, 33. (in Russian)
- Roitman E.V. (2001) Bioreology. Clinical hemorheology. Basic concepts, indicators, and equipment. Clinical laboratory diagnostics, - 5. — P. 25-32. (in English)
- Roitman E.V. (2003) Clinical hemorheology. Thrombosis, hemostasis and Rheology, - 3. — P. 13-27. (in English)
- Sinicropi M., Ceramella J., Jacopetta D., Catalano A. (2022) Metal Complexes with Schiff Bases: Data collection and recent studies on biological activities. *International Journal of molecular sciences*, - 23. — P. 14849-14862. (in English)
- Soroceanu A., Bargan A. (2022) Advanced and biomedical applications of Schiff-Base ligands and their metal complexes: A Review. *Crystals*, - 12, 10. — P. 1436-1457. (in English)
- Sycheva E.S., Mukanova M.S., Yu V.K., Li T. (2019) Sol gidrokhlorida naftoksibutigilpiperazina, obladayushchaya svoystvami retardanta. [Salt of naphthoxybutylpiperazine hydrochloride, which has the properties of a retardant], - 14, - 3. (in Russian)
- Walker K.A., Wallach M.B., Hirschfeld D.R. (1981) 1-(Naphthylalkyl)-1H-imidazole derivatives, a new class of anticonvulsant agents. *J. Med. Chem.*, - 24. — P. 67-74. (in English)
- Zborovsky A.B., Tyurenkov I.N. (2003) Oslozhneniya farmakoterapii [Complications of pharmacotherapy]. — M: Medicine. (in Russian)

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.309>

FTAXP: 31.19.29

ӨОЖ: 661.152.4

© U. Nazarbek¹, P. Abdurazova², G. Kambarova¹, Y. Raiymbekov¹, 2025.

¹M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan;

²Zhanibekov University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: abdurazova.perizat@okmpu.kz

MACHINE LEARNING-BASED PREDICTION OF TEMPERATURE-DRIVEN SOLUBILITY CHANGES IN AQUEOUS SALT SOLUTIONS

Nazarbek Ulzhalgas Bakytkyzy — PhD, Associate Professor. M. Auezov South Kazakhstan University, Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: unazarbek@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8890-8926>;

Abdurazova Perizat Adilbekova — PhD, Associate Professor, O. Zhanibekov South Kazakhstan Pedagogical University, Department of Chemistry, Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: abdurazova.perizat@okmpu.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

Kambarova Galiya Amzekyzy — Candidate of Technical Sciences, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: kambarova85@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8417-3384>;

Raiymbekov Yerkebulan Batyrbekuly — PhD. M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan,

E-mail: eplusr@bk.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2119-2406>.

Abstract. This study investigates the temperature-dependent solubility of three inorganic salts—KCl, BaCl₂, and NiCl₂—using two machine learning regression algorithms: Random Forest and Gradient Boosting. Experimental data were collected for solubility at various temperatures and compared to model predictions to assess the accuracy and reliability of each algorithm. Random Forest demonstrated higher predictive accuracy for KCl and BaCl₂, particularly due to its robustness to data variance and capability to capture physical–chemical patterns. In contrast, Gradient Boosting showed better performance in modeling non-linear dependencies, although it exhibited lower accuracy at lower temperatures, especially for NiCl₂. This discrepancy is likely due to the omission of chemical factors such as ionic strength, pH variation, and complex formation, which significantly influence NiCl₂ solubility. For BaCl₂, both models yielded high R² values, indicating strong predictive performance due to the linear nature of solubility changes. KCl predictions were more accurate with Random Forest, while Gradient Boosting produced larger errors in low-temperature zones. NiCl₂ posed the greatest challenge, as its solubility is governed by multiple physicochemical parameters beyond temperature. These findings emphasize the importance of incorporating chemical context when applying data-driven models to

solubility prediction. Further improvements may be achieved by expanding the feature set with thermodynamic, structural, and kinetic descriptors. This study contributes to the growing field of AI-assisted chemistry and provides insights for enhancing model interpretability in complex solution systems.

Key words: solubility, chlorides, temperature dependence, machine learning, Random Forest, Gradient Boosting

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under project AP23487663.

© У. Назарбек¹, П. Абдуразова², Ғ. Қамбарова¹, Е. Райымбеков¹, 2025.

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан;

²Ө. Жәнібеков атындағы Оңтүстік Қазақстан педагогикалық университеті,
Шымкент, Қазақстан.

E-mail: abdurazova.perizat@okmpu.kz

СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕГІ ТҰЗДАРДЫҢ ЕРІГІШТІГІНІҢ ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ ӨЗГЕРІСТЕРІН МАШИНАЛЫҚ ОҚЫТУ ӘДІСТЕРІМЕН БОЛЖАУ

Назарбек Улжалғас Бақытқызы — PhD, қауымдастырылған профессор, Химия және фармацевтикалық инженерия кафедрасы, М.Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: unazarbek@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8890-8926>;

Абдуразова Перизат Адилбековна — PhD, қауымдастырылған профессор, Химия кафедрасы, Ө. Жәнібеков атындағы ОҚПУ, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: abdurazova.perizat@okmpu.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

Қамбарова Ғалия Әмзеқызы — техника ғылымдарының кандидаты, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: kambaarova85@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8417-3384>;

Райымбеков Еркебұлан Батырбекұлы — PhD, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан,
E-mail: eplusr@bk.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2119-2406>.

Аннотация. Бұл зерттеуде KCl, BaCl₂ және NiCl₂ тұздарының температураға тәуелді ерігіштігі Random Forest және Gradient Boosting машиналық оқыту модельдері арқылы болжау негізінде зерттелді. Зертханада алынған эксперименттік деректер әртүрлі температуралардағы ерігіштікке қатысты жинақталып, модельдермен салыстырылды. Random Forest әдісі KCl және BaCl₂ үшін жоғары дәлдік көрсетті, бұл оның мәліметтердегі ауытқуларға төзімділігімен және физика-химиялық заңдылықтарды жақсы сипаттау қабілетімен байланысты. Gradient Boosting әдісі бейсызық тәуелділіктерді болжауда тиімді болғанымен, төмен температурада, әсіресе NiCl₂ үшін, нақты мәндерден ауытқулар байқалды. Бұл NiCl₂ тұзының ерігіштігіне температурадан бөлек иондық күш, кешен түзілуі және pH сияқты қосымша факторлардың әсер етуімен түсіндіріледі. BaCl₂ тұзы үшін екі модель де жоғары R² көрсеткіштеріне жетті, себебі оның ерігіштігі сызықты өзгеріп отырады. KCl үшін Random Forest нақтырақ болжам

берсе, Gradient Boosting төмен температурада үлкен қателіктерге жол берді. NiCl_2 ең күрделі болжанатын тұз болып шықты. Бұл зерттеу болашақта иондық күш, рН және комплекстүзу секілді қосымша параметрлерді модельге енгізудің маңыздылығын көрсетеді. Сонымен қатар, бұл жұмыс ерігіштік сияқты күрделі физика-химиялық процестерге жасанды интеллект әдістерін қолданудың әлеуетін көрсетеді.

Түйін сөздер: ерігіштік, хлоридтер, температураға тәуелділік, машиналық оқыту, Random Forest, Gradient Boosting

Зерттеу Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің (AP23487663) гранттық қолдауымен жүзеге асырылды.

© У. Назарбек¹, П. Абдуразова², Ғ. Қамбарова¹, Е. Райымбеков¹, 2025.

¹ Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

² Южно-Казахстанский педагогический университет имени Ө. Жәнібеков, Шымкент, Қазақстан.

E-mail: abdurazova.perizat@okmpu.kz

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Назарбек Улжалгас Бакытқызы — PhD, ассоциированный профессор, кафедра Химии и фармацевтической инженерии, ЮКУ имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
E-mail: unazarbek@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8890-8926>;

Абдуразова Перизат Адилбековна — PhD, ассоциированный профессор, кафедра Химии, ЮКПУ имени О. Жанибекова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: abdurazova.perizat@okmpu.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5244-7678>;

Камбарова Галия Амзекызы — кандидат технических наук, ЮКУ имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: kambarova85@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8417-3384>;

Райымбеков Еркебулан Батырбекулы — PhD, ЮКУ имени М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,

E-mail: eplusr@bk.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2119-2406>.

Аннотация. В данной работе рассмотрено прогнозирование температуры-зависимой растворимости хлоридов калия (KCl), бария (BaCl_2) и никеля (NiCl_2) с использованием методов машинного обучения: Random Forest и Gradient Boosting. Для построения моделей были использованы экспериментальные данные о растворимости при различных температурах. Алгоритм Random Forest показал высокую точность предсказаний для KCl и BaCl_2 , что обусловлено его устойчивостью к шуму в данных и способностью улавливать физико-химические закономерности. Gradient Boosting оказался более эффективным при моделировании сложных нелинейных зависимостей, однако на низких температурах (особенно для NiCl_2) точность снижалась. Это связано с тем, что модель не учитывает такие параметры, как ионная сила, уровень рН и способность к комплексообразованию, играющие

ключевую роль в растворимости NiCl_2 . Для BaCl_2 обе модели продемонстрировали высокие значения R^2 , благодаря его линейной зависимости растворимости от температуры. В случае KCl модель Random Forest показала лучшие результаты, тогда как Gradient Boosting давал значительные ошибки при низких температурах. Наибольшую трудность предсказания составил NiCl_2 , растворимость которого зависит от множества факторов. Исследование подчеркивает необходимость включения дополнительных химических дескрипторов в модели, чтобы повысить точность предсказаний. Также оно демонстрирует перспективность использования искусственного интеллекта в задачах физико-химического моделирования и предсказания свойств растворов.

Ключевые слова: растворимость, хлориды, температурная зависимость, машинное обучение, Random Forest, Gradient Boosting

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках гранта AP23487663.

Introduction. The solubility of substances in aqueous systems is a fundamental parameter that governs the feasibility of chemical reactions, the mobility of compounds in biological and environmental processes, and the overall efficiency of technological operations. Processes such as wastewater treatment, pharmaceutical formulation development, mineral precipitation in geochemical systems, and corrosion in industrial equipment are directly influenced by solubility characteristics (Ramadam, 2015; Qadir et al., 2007). In essence, solubility refers to the maximum amount of a substance that can dissolve in a given volume of solvent under specific conditions. It is affected by a range of factors, including temperature, pressure, the nature of the solute and solvent, ionic strength of the medium, and the presence of complexing agents.

Currently, solubility modeling methods are categorized into experimental, thermodynamic, and regression-based approaches, each with its own strengths and limitations (Alshahrani et al., 2022). Experimental techniques involve direct measurement under various physical conditions (e.g., temperature, pressure, and composition), but these require significant time and resources and may lack generalizability to new systems. Thermodynamic models, such as the Debye-Hückel equation for dilute solutions or the Pitzer model for concentrated systems, utilize chemical equilibrium principles to estimate solubility based on Gibbs free energy, ion activity, and interaction parameters. However, their precision decreases in multicomponent and highly concentrated systems where molecular interactions and complex formation play a more prominent role (Ben-Naim, 2013).

Regression models—including linear and polynomial types—allow for empirical fitting of solubility data as a function of selected variables such as temperature or pressure. In recent years, machine learning approaches like Random Forest and Gradient Boosting have gained attention for their high predictive accuracy and ability to identify hidden patterns without relying on strict assumptions about the underlying data structure (Ghazwani & Begum, 2023; Bentejac et al., 2021). The Random Forest algorithm generates an ensemble of decision trees, each trained on random subsets of

data, making the model robust to noise and outliers (GeeksforGeeks, 2025). Gradient Boosting, on the other hand, minimizes the prediction error iteratively by correcting previous model residuals, which often leads to improved accuracy in capturing complex relationships. Both methods can be tailored to specific solution types, offering a versatile toolset for investigating solubility in diverse aqueous systems (GeeksforGeeks, 2025).

The objective of this study is to develop a temperature-dependent predictive model of chloride solubility in aqueous systems using Random Forest and Gradient Boosting algorithms. The methodology involves preprocessing and analyzing available experimental data on solubility of chlorides such as KCl, BaCl₂, and NiCl₂, selecting optimal features, and constructing a machine learning model capable of accurately forecasting solubility across a wide temperature range.

The central hypothesis is that ensemble-based machine learning algorithms can effectively identify nonlinear interactions between temperature, concentration, and solubility, providing higher predictive performance than classical empirical or thermodynamic approaches.

Materials and Methods

This study utilized laboratory-derived experimental data to investigate the solubility behavior of chloride salts in aqueous systems. Solubility was examined at 20°C for the systems H₂O–KCl, H₂O–BaCl₂, and H₂O–NiCl₂. The experimental dataset covers a broad concentration range, enabling a detailed analysis of system behavior under varying ionic strengths and potential complex formation conditions.

The studied aqueous electrolyte systems and their corresponding concentration intervals are summarized below (Table 1):

Table 1 – Concentration Ranges and Temperature Conditions

Aqueous Electrolyte System	Concentration Range (mol %)	Temperature (°C)
H ₂ O – KCl	0,03 ÷ 6,00	20°C
H ₂ O - NiCl ₂	0,01÷5,00	
H ₂ O - BaCl ₂	0,01÷3,00	

The solubility of chloride salts was determined using a combination of gravimetric and conductometric techniques. To ensure accuracy, analytical-grade salt samples were used in solution preparation, and the water employed had an electrical conductivity below 0.05 µS/cm. Solution temperatures were maintained at 20°C using a thermostatic bath with a precision of ±0.1°C. The ionic concentrations in the solutions were computed based on conductivity measurements, using pre-determined calibration coefficients for each system.

The resulting experimental data were used to train machine learning models designed to predict solubility across varying concentrations. Two algorithms were implemented: Random Forest and Gradient Boosting, both of which are capable of capturing nonlinear concentration–solubility relationships in aqueous systems.

The Random Forest model is based on an ensemble of decision trees, where each tree performs binary splits of the input data to minimize prediction error (Nadkarni et al.,

2023). The final prediction is the average output from all individual trees, as expressed in Equation (1):

$$\hat{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i(X), \quad (1)$$

where: $f_i(X)$ – is the prediction from the i th tree given input features XXX , and NNN is the total number of trees in the ensemble.

In contrast, the Gradient Boosting model builds trees sequentially, with each new tree trained to reduce the residual errors of the preceding ones using gradient descent optimization (Abdelbasset et al., 2022). The iterative prediction is refined as shown in Equation (2):

$$F_m(X) = F_{m-1}(X) + \eta h_m(X), \quad (2)$$

where: η is the learning rate; $h_m(X)$ is the newly added tree designed to minimize previous prediction errors.

To evaluate model performance, k -fold cross-validation was employed. In this technique, the dataset is divided into k subsets: $k-1$ parts are used for training, and the remaining one is used for validation. This process is repeated k times, and the average error is computed. The mean squared error (MSE) is given by Equation (3):

$$MSE = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (y_i - \hat{y}_i)^2, \quad (3)$$

This validation strategy minimizes the influence of data-specific noise and improves the generalizability and robustness of the model predictions (Nadkarni et al., 2023; Abdelbasset et al., 2022).

Results and Discussion

The solubility of chlorides in aqueous systems is a complex function of both temperature and solute concentration, which necessitates careful interpretation of experimental data and the application of robust predictive models. This section presents both the experimental results obtained for the solubility of $NiCl_2$, $BaCl_2$, and KCl in water at $20^\circ C$, and the predicted values generated using the Random Forest and Gradient Boosting algorithms (Table 2).

Table 2 - The temperature-dependent solubility behavior of aqueous systems, highlighting key patterns and model performance across different concentrations

t, °C	KCl	BaCl ₂	NiCl ₂
0	0	0	6,88
10	7,01	2,80	7,11
20	7,67	2,99	7,93
25	7,93	3,11	8,32
30	8,62	3,25	8,59

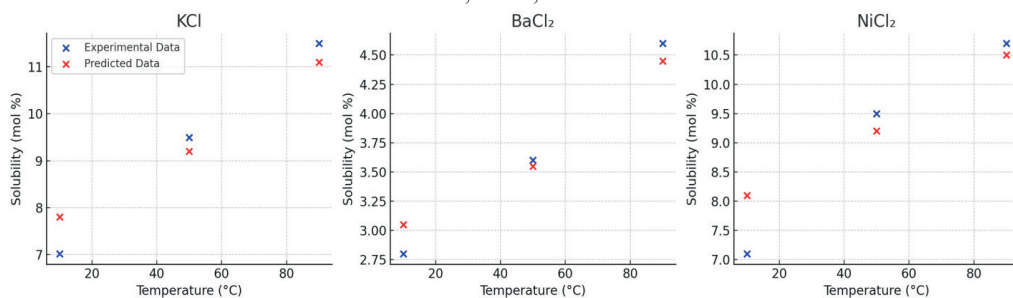
40	8,82	3,41	8,91
50	9,62	3,64	9,52
60	9,87	3,86	10,10
70	10,41	4,13	10,21
80	10,89	4,34	10,53
90	11,54	4,62	10,76
100	11,91	4,83	10,81

An analysis of the experimental solubility data for KCl, BaCl₂, and NiCl₂ at varying temperatures reveals distinct temperature-dependent behaviors for each salt. The solubility of KCl increases steadily from 7.0168 mol % at 10°C to 11.9189 mol % at 100°C, reflecting a trend typical for alkali metal salts. In contrast, BaCl₂ exhibits a significantly slower increase, from 2.8037 mol % at 10°C to only 4.8366 mol % at 100°C, which can be attributed to the greater lattice energy and structural stability of its crystal form.

NiCl₂ shows intermediate behavior, with solubility rising from 6.8817 mol % at 0°C to 10.8191 mol % at 100°C. Notably, some nonlinearities in the mid-range temperatures (25–60°C) suggest the possible influence of ionic strength variations or complexation phenomena (Huang et al., 2024; Gao et al., 2024; Shultz et al., 2024; Jindal et al., 2024).

To predict the temperature-dependent solubility behavior of these chlorides, a Random Forest Regressor machine learning model was employed. This ensemble-based method is well-suited for capturing nonlinear dependencies while minimizing the risk of overfitting due to its aggregation of multiple decision trees. The results of this modeling are presented in Figure 1, demonstrating the method's effectiveness in reproducing experimental solubility patterns across the temperature range.

Figure 1 - Experimental (blue dots) and Random Forest model predicted (red dots) solubility values for KCl, BaCl₂, and NiCl₂



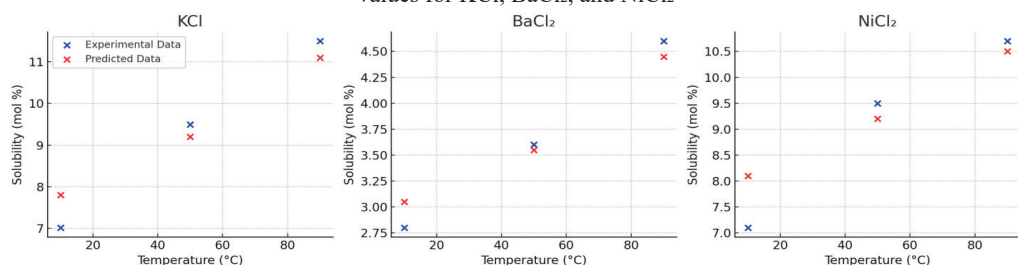
The graphs illustrate the outcomes of temperature-dependent solubility modeling for KCl, BaCl₂, and NiCl₂, where blue points represent experimental measurements and red points denote predictions generated by the Random Forest regression model. For NiCl₂, the model slightly overestimates solubility at lower temperatures (e.g., 10°C), while the discrepancy diminishes at higher temperatures. This pattern may be attributed

to temperature-sensitive ionic interactions or complex formation involving Ni^{2+} ions (Chialvo, 2023).

According to model evaluation metrics, the coefficient of determination (R^2) for BaCl_2 reached 0.941, indicating that the model explains 94.1% of the observed variance, which demonstrates a very high level of accuracy.

In addition to Random Forest, the Gradient Boosting Regressor was employed to predict solubility trends. This method enhances prediction accuracy by iteratively correcting residual errors through gradient-based optimization. The results of Gradient Boosting are shown in Figure 2.

Figure 2 - Experimental (blue dots) and Gradient Boosting model predicted (red dots) solubility values for KCl, BaCl_2 , and NiCl_2



The plots compare the experimentally measured solubility data and the values predicted by the Gradient Boosting regression model for the chlorides KCl, BaCl_2 , and NiCl_2 across a range of temperatures. Blue markers indicate actual laboratory measurements, while red markers represent model predictions.

For NiCl_2 , the model overestimates solubility at lower temperatures (around 10°C), but its predictions align more closely with experimental data at higher temperatures (above 50°C). This deviation may be explained by temperature-dependent phenomena, such as complex formation, pH variations, or molecular interactions (Lopresti et al., 2023; Zhou et al., 2022). Among the three salts, NiCl_2 is the most challenging to model, likely because its solubility is influenced by a broader set of physicochemical parameters beyond temperature alone.

Overall, the Gradient Boosting model demonstrated strong predictive performance for all three systems. However, its limitations at low temperatures, particularly for NiCl_2 and KCl, highlight the potential need to incorporate additional descriptors—such as ionic strength, pH, complexation potential, or intermolecular effects—to further improve model accuracy.

Conclusion. In this study, the temperature-dependent solubility of KCl, BaCl_2 , and NiCl_2 was predicted using two machine learning algorithms: Random Forest and Gradient Boosting, and the model outputs were compared against experimental measurements. Overall, the Random Forest model demonstrated higher accuracy, particularly for BaCl_2 and KCl, due to its robustness against noise and its ability to reflect underlying physicochemical patterns in the data.

Gradient Boosting, while better suited for capturing complex nonlinear relationships,

showed less reliable predictions at lower temperatures, especially for NiCl₂. This discrepancy may be attributed to unmodeled effects such as ionic interactions, complex formation, and changes in the solution's chemical environment.

For BaCl₂, both models performed well, largely because its solubility increases steadily and linearly with temperature, making it easier for machine learning algorithms to generalize. In the case of KCl, Random Forest again outperformed Gradient Boosting, particularly at low temperatures, where the latter exhibited significant errors—likely due to temperature-dependent variations in ionic strength that were not fully captured by the model.

NiCl₂ emerged as the most difficult salt to predict, as its solubility is influenced by a combination of factors beyond temperature, including complexation behavior, ionic strength, and solution pH, none of which were explicitly incorporated into the models. These results highlight the importance of considering additional physicochemical descriptors in future modeling efforts.

References

- Abdelbasset W.K., et al. (2022) Development of GBRT model as a novel and robust mathematical model to predict and optimize the solubility of decitabine as an anti-cancer drug. *Molecules*, 27(17) 5676. <https://doi.org/10.3390/molecules27175676> (in English)
- Alshahrani S.M., Almutairy B.K., Alfadhel, M.M., Belal A., Abourehab M.A., Saqr A.A., Alshetali A.S., Venkatesan K., Alsubaiyel A.M., & Pishnamazi M. (2022) Computational simulation and target prediction studies of solubility optimization of decitabine through supercritical solvent. *Scientific Reports*, 12(1). — P. 18875. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-21233-0> (in English)
- Ben-Naim A. (2013). *Solvation thermodynamics*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6550-2> (in English)
- Bentejac C., Csorgo A., & Martínez-Muñoz G. (2021) A comparative analysis of gradient boosting algorithms. *Artificial Intelligence Review*, 54(3). — P. 1937–1967. <https://doi.org/10.1007/s10462-020-09896-5> (in English)
- Chialvo A.A. (2023) On the elusive links between solution microstructure, dynamics, and solvation thermodynamics: Demystifying the path through a bridge over troubled conjectures and misinterpretations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 127(50). — P. 10792–10813. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c04707> (in English)
- Gao Y., Wu J., Feng Y., Han J., & Fang H. (2024) Effects of hydrogen bond networks on viscosity in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 128(37). — P. 8984–8996. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c03856> (in English)
- GeeksforGeeks (2025, January 10). Gradient boosting in ML. GeeksforGeeks. <https://www.geeksforgeeks.org/ml-gradient-boosting/> (in English)
- GeeksforGeeks (2025 January 10) Random forest regression in Python. GeeksforGeeks. <https://www.geeksforgeeks.org/random-forest-regression-in-python/> (in English)
- Ghazwani M., & Begum M.Y. (2023) Computational intelligence modeling of hyoscine drug solubility and solvent density in supercritical processing: Gradient boosting, extra trees, and random forest models. *Scientific Reports*, 13(1), 10046. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-37232-8> (in English)
- Huang B., Yun L., Yang Y., Han R., Chen K., Wang Z., Wang Y., Chen H., Du Y., Hao Y., Lv P., Ji P., Tan Y., Zheng L., Liu L., Li R., & Yang J. (2024) Structural study of aqueous electrolyte solution by MeV liquid electron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 128(38). — P. 9197–9205. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c03681> (in English)
- Jindal A., Schienbein P., & Marx D. (2024) Revealing the molecular origin of anisotropy around chloride ions in bulk water. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(11). — P. 3037–3042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c03585> (in English)

Lopresti M., Mangolini B., Conterposito E., Milanesio M., & Palin L. (2023) PCA analysis of in situ X-ray powder diffraction and imaging data shedding new light on solid-state transformations: The crystallization of low temperature eutectic mixtures. *Crystal Growth & Design*, 23(3). — P. 1389–1402. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00917> (in English)

Nadkarni S.B., Vijay G.S., & Kamath R.C. (2023) Comparative study of random forest and gradient boosting algorithms to predict airfoil self-noise. *Engineering Proceedings*, 59(1). — P. 24. <https://doi.org/10.3390/engproc2023059024> (in English)

Qadir M., Charma B., & Karajeh F. (2007) Non-conventional water resources and opportunities for water augmentation to achieve food security in water scarce countries. *Agricultural Water Management*, 87(1). — P. 2–22. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2006.03.018> (in English)

Ramadam E. (2015) Sustainable water resources management in arid environment: The case of Arabian Gulf. *International Journal of Waste Resources*, 5(1). — P. 3–6. <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000179> (in English)

Shultz M.J., Gubbins E.F., Davies R.G., Lin Z., & Xiong Z. (2024) Ice interfaces: Vapor, liquid, and solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 128(30). — P. 12326–12338. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02806> (in English)

Zhou K., Qian C., & Liu Y. (2022) Quantifying the structure of water and hydrated monovalent ions by density functional theory-based molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 126(49). — P. 10471–10480. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05330> (in English)

©***R.S. Orazbekova**^{1,2}, **S.A. Tungatarova**^{1,2}, **A.E. Tolembek**³, **A.O. Aidarova**⁴,
M.K. Yerkiabaeva⁵, 2025.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

³Nazarbayev Intellectual School of chemical-biological direction, Almaty, Kazakhstan;

⁴M.Kh. Dulati Taraz University, Taraz, Kazakhstan;

⁵A. Margulan Pavlodar Pedagogical University, Pavlodar, Kazakhstan.

E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com

CATALYTIC PROCESSING OF RENEWABLE RAW MATERIALS INTO HYDROGEN-CONTAINING FUEL MIXTURES

R.S. Orazbekova — Lead Engineer at the Institute of fuel, catalysis and electrochemistry named after D.V. Sokolsky; PhD student at Al-Farabi kazakh national university, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2704-5148>;

S.A. Tungatarova — Doctor of Chemical Sci., Head of the Laboratory of Oxidative Catalysis at the Institute of fuel, catalysis and electrochemistry named after D.V. Sokolsky; Professor at Al-Farabi kazakh national university, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: tungatarova58@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

A.E. Tolembek — Student of the 10th grade of NIS CBD, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: aisterxx@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0008-7585-3098>;

A.O. Aidarova — Senior lecturer, master of chemistry, Taraz university named after M.Kh.Dulati, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: ao.aidarova@dulaty.kz, ORCID ID: <http://orcid.org/0009-0004-3137-5523>;

M.K. Yerkiabaeva — Candidate of Chemical Sci., Head of the Department of higher school of natural sciences, Pavlodar pedagogical university named after A. Margulan, Pavlodar, Kazakhstan,

E-mail: erkibaevameruert@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6586-2125>.

Abstract. Irrational use and irresponsible attitude of people to the environment has led to air pollution and global warming. The depletion of oil and gas reserves has generated great interest in renewable energy sources such as wind, solar and biomass. The feedstock for the work is bioethanol, which is obtained from plant biomass. The domestic plant "Bio Operations" produces bioethanol from waste during the production of the main product - wheat. The production of hydrogen, synthesis gas, by ethanol conversion is one of the most important processes in industry and energy. Catalytic conversion of renewable raw materials into hydrogen-containing fuel mixtures contributes to sustainable development, providing an environmentally friendly alternative to fossil fuels and reducing greenhouse gas emissions. The resulting hydrogen-containing fuel mixture contains ethylene, the production of ethylene is the first stage of the production

of SAF (Sustainable Aviation Fuel), the resulting ethylene can be changed to longer hydrocarbons. In this work, a catalyst based on Cu-Ce-Al, synthesized by impregnation and supported on γ -Al₂O₃ was used to convert bioethanol into hydrogen-containing mixtures. The original and spent catalyst sample were studied using physicochemical research methods to analyze their structure, morphology, composition of the phases present and surface condition. The influence of changing the temperature regime and the concentration ratio of the initial reaction mixture on the conversion and yield was studied. The first stage of obtaining SAF and reducing the carbon footprint has been established.

Keywords: catalyst, steam reforming of ethanol, impregnation method

© Р.С. Оразбекова^{1,2*}, С.А. Тунгатарова^{1,2}, А.Е. Төлембек³, А.О. Айдарова⁴,
М.Қ. Еркібаева⁵, 2025.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және электрохимия институты,
Алматы, Қазақстан;

³Химия-биология бағытындағы Назарбаев зияткерлік мектебі,
Алматы, Қазақстан;

⁴М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан;

⁵Ә. Марғұлан атындағы Павлодар Педагогикалық Университеті,
Павлодар, Қазақстан.

E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com

ЖАҢАРТЫЛАТЫН ШИКІЗАТТЫ ҚҰРАМЫНДА СУТЕГІ БАР ОТЫН ҚОСПАЛАРЫНА ДЕЙІН КАТАЛИТИКАЛЫҚ ӨНДЕУ

Р.С. Оразбекова — жетекші инженер, Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты; докторант, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2704-5148>;

С.А. Тунгатарова — химия ғылымдарының докторы, Тотығу катализі зертханасының меңгерушісі, Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты; профессор, әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: tungatarova58@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

А.Е. Төлембек — 10 сынып оқушысы, химия-биология бағытындағы Назарбаев зияткерлік мектебі, Алматы, Қазақстан,

E-mail: aisterxx@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0008-7585-3098>;

А.О. Айдарова — аға оқытушы, химия магистрі, М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан,

E-mail: ao.ajdarova@dulaty.kz, ORCID ID: <http://orcid.org/0009-0004-3137-5523>;

М.Қ. Еркібаева — химия ғылымдарының кандидаты, Жаратылыстану ғылымдары жоғары мектебінің жетекшісі, Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті, Павлодар, Қазақстан,

E-mail: erkibaevameruert@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6586-2125>.

Аннотация. Адамдардың қоршаған ортаны ұтымсыз пайдалануы мен жауапсыздығы ауаның ластануына және жаһандық жылынуға әкеліп соқтырды.

Мұнай мен газ қорларының сарқылуы жел, күн және биомасса сияқты жаңартылатын энергия көздеріне деген үлкен қызығушылық тудыруда. Жұмыстың шикізаты — өсімдік биомассасынан алынатын биоэтанол. Отандық «Bio Operations» зауытының негізгі өнімі — бидайды өндіру кезіндегі қалдықтардан биоэтанол шығарады. Биоэтанолды түрлендіру арқылы сутегі, синтез газын алу — өнеркәсіп пен энергетикадағы маңызды процестердің бірі. Жаңартылатын шикізатты құрамында сутегі бар отын қоспаларына каталитикалық түрлендіру арқылы қазба отындарына таза балама ұсынумен қатар, парниктік газдар шығарындыларын азайту тұрақты дамуға ықпал етеді. Алынған сутегі бар отын қоспасының құрамына этилен кіреді, этилен алу – SAF (Sustainable Aviation Fuel) өндірісінің бірінші кезеңі, алынған этиленді ұзын көмірсутектерге дейін өзгертуге болады. SAF — бұл біздің жұмысымыздың шикізат көзі — биоэтанол секілді жаңартылатын ресурстардан өндірілетін экологиялық таза авиациялық отын. Бұл жұмыста биоэтанолды сутегі бар қоспаларға түрлендіру үшін сіңіру әдісімен синтезделген, γ -Al₂O₃ тасымалдағышқа отырғызылған Cu-Ce-Al негізіндегі катализатор пайдаланылды. Бастапқы және жұмсалған катализатор үлгілері олардың құрылымын, морфологиясын, қазіргі фазалардың құрамын және бетінің жағдайын талдау үшін физика-химиялық зерттеу әдістерін қолдана отырып зерттелді. Температураның өзгеруінің және бастапқы реакциялық қоспаның концентрация қатынасының конверсияға және шығымдылыққа әсері зерттелді. Экологиялық жаңа SAF авиациялық отынын өндіру және көміртегі ізін азайту үшін заманауи тиімді катализаторларды қалыптастырудың заңдылықтары мен SAF алудың бірінші кезеңі анықталды.

Түйін сөздер: катализатор; этанолдың бу риформингі; сіңіру әдісі

© Р.С. Оразбекова^{1,2*}, С.А. Тунгатарова^{1,2}, А.Е. Төлембек³, А.О. Айдарова⁴, М.К. Еркибаева⁵, 2025.

¹Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Институт Топлива, Катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан;

³Назарбаев Интеллектуальная Школа химико-биологического направления, Алматы, Казахстан;

⁴Таразский Университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан;

⁵Павлодарский педагогический университет имени А. Маргулана, Павлодар, Казахстан.

E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ТОПЛИВНЫЕ СМЕСИ

Р.С. Оразбекова — ведущий инженер ИТКЭ им. Д.В. Сокольского, докторант КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

E-mail: raushanorazbekova14@gmail.com, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2704-5148>;

С.А. Тунгатарова — доктор химических наук, заведующий лабораторией окислительного катализа ИТКЭ им. Д.В. Сокольского, профессор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

E-mail: tungatarova58@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6005-747X>;

А.Е. Төлембек — ученица 11 класса НИИШ ХБН, Алматы, Казахстан,

E-mail: aisterxx@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0008-7585-3098>;

А.О. Айдарова — старший преподаватель, магистр химии, Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,

E-mail: ao.ajdarova@dulaty.kz, ORCID ID: <http://orcid.org/0009-0004-3137-5523>;

М.К. Еркибаева — кандидат химических наук, руководитель ОПГиХ Высшей школы естествознания, Павлодарский педагогический университет имени А.Маргулана, Павлодар, Казахстан,

E-mail: erkibaevameruert@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6586-2125>.

Аннотация: нерациональное использование и безответственное отношение людей к окружающей среде привело к загрязнению воздуха и глобальному потеплению. Истощение запасов нефти и газа вызвало большой интерес к возобновляемым источникам энергии, таким как ветер, солнце и биомасса. Сырьем для работы является биоэтанол, который получают из растительной биомассы. Отечественный завод «BioOperations» производит биоэтанол из отходов при производстве основного продукта - пшеницы. Производство водородосодержащих топливных смесей путем конверсии этанола является одним из важнейших процессов в промышленности и энергетике. Каталитическая конверсия возобновляемого сырья в водородсодержащие топливные смеси способствует устойчивому развитию, обеспечивая экологически чистую альтернативу ископаемому топливу и сокращая выбросы парниковых газов. В составе полученного водородосодержащего топливной смеси входит этилен, получение этилена – первый этап производства SAF (Sustainable Aviation Fuel), полученный этилен можно изменить до более длинных углеводородов. SAF - это экологически чистое авиационное топливо, производимое из возобновляемых ресурсов, как в нашей работе из биоэтанола. В данной работе катализатор на основе Cu-Ce-Al, синтезированный методом пропитки и нанесенный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был использован для превращения биоэтанола в водородсодержащие смеси. Исходный и отработанный образец катализатора был исследован физико-химическими методами для анализа их структуры, морфологии, состава присутствующих фаз и состояния поверхности. Было изучено влияние изменения температурного режима и соотношения концентраций исходной реакционной смеси на конверсию и выход. Был установлен первый этап получения SAF для производства нового экологичного (устойчивого) авиационного топлива и снижения углеродного следа.

Ключевые слова: катализатор; паровый риформинг этанола; метод пропитки

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан по гранту AP26198717.

Введение. В последнее время водород привлекает особое внимание в энергетическом секторе как новый источник энергии для мировой экономики, отвечающий всем требованиям «зеленой» энергетики (Ferraren, 2021:8). Водород не встречается в природе в свободном состоянии, поэтому его получают из углеводородов, воды или водородсодержащих соединений. Широко

распространяется производство водорода из возобновляемых источников, так как это отрасль взаимосвязана с целями устойчивого развития (Rossetti, 2024:1288). В качестве возобновляемого источника используется биомасса, из него получают биоэтанол. К биомассе относятся как «первичная» биомасса – растения, содержащие крахмал (пшеница, кукуруза, картофель, сахарный тростник), так и «вторичная» - промышленные и бытовые отходы (хлебные отходы) (Vivek, 2022:2).

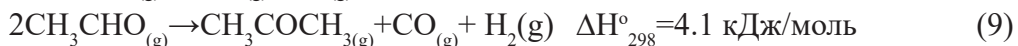
Электролиз, биологические реакции, газификация биомассы, паровой риформинг, водная фаза риформинга и частичное окисление углеводородов и спиртов являются различными способами получения водорода, которые существуют на сегодняшний день. Преобразование этанола в водород протекает с разными термическими реакциями, как паровый риформинг (1), частичное окисление (2) и частичное паровое окисление или автотермический риформинг (3):



Паровый риформинг этанола протекает основными тремя реакциями: дегидрирование этанола (4), паровой риформинг ацетальдегида (5) и реакция конверсии водяного газа (6):



В паровом риформинге этанола также протекают различные нежелательные побочные реакции, такие как дегидрирование этанола (7), разложение ацетальдегида (8), образование ацетона (9), метанирование CO (10) или CO₂ (11) и несколько реакций образования кокса, таких как разложение этилена (12), разложение метана (13) и диспропорционирование CO (реакция Будуара; 14).





Выход водорода зависит от характеристик используемого катализатора и методов его приготовления. Большинство исследований было проведено с использованием нанесенных благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ru) (Bilal, 2017:100; Ghita, 2016:145; Troisi, 2023:5) и неблагородных металлов, например никель (Murthy, 2023:5; Pájaro, 2024:9; Suriya, 2024:249) и его перовскиты (Ruan, 2025:1). Катализатор Ni/Al₂O₃, полученный путем полного восстановления шпинели NiAl₂O₄, обеспечивает высокий выход H₂ при низких выбросах парниковых газов за счет значительного сопутствующего производства твердого углерода при определенных условиях. Также кобальт широко используется в паровом риформинге этанола наряду с никелем, и тоже из ряда неблагородных металлов. Превосходная каталитическая активность была достигнута с кобальтовым катализатором нанесенный на носитель с использованием сонохимического синтеза (увеличение конверсии этанола, нормализованной по содержанию кобальта, примерно в четыре раза) (Grzybek 2024:3). Среди исследованных работ катализаторы на основе меди (Chen, 2020:5; Ranjekar, 2023:31557) имеют преимущество в том, что они экономичны и широко доступны по сравнению с другими металлами. Катализаторы, синтезированные методом пропитки по влагоемкости на основе Cu нанесенные на цеолит NaY и на оксид Nb₂O₅ были активны в паровом риформинге этанола (Nippes, 2024:11). В представленном исследовании был синтезирован Cu-Ce-Al/γ-Al₂O₃ катализатор методом пропитки по влагоемкости, с последующей характеристикой различными физико-химическими методами анализа.

Материалы и основные методы. В качестве сырья был использован биоэтанол, полученный из отходов пшеницы на заводе «BioOperations» (Казахстан, г. Тайынша). Продукция «Bio Operations» сертифицирована FSSC 22000 и ISCC с занесением в международные реестры. По данным паспорта качества биоэтанола объемная доля этилового спирта составляет 99,98%. Биоэтанол смешивался с деионизированной водой при соотношении C₂H₅ОН:H₂O (1:1, 2:1, 1:2).

Катализаторы были приготовлены методом пропитки, в которых использовались следующие реагенты: Cu(NO₃)₂•6H₂O, Al(NO₃)₃•9H₂O, Ce(NO₃)₃•9H₂O и носитель γ-Al₂O₃. Нитраты были взвешены на электронных весах, и был приготовлен необходимый раствор прекурсора активного компонента, с концентрацией, контролируемой регулировкой молярного соотношения. Носитель высушивали при 150⁰С в течение 1,5 ч. Далее определена влагоемкость носителя (1г носитель 0,75 мл воды). Катализатор прокаливали в муфельной печи при 500⁰С в течение 2 ч.

Фазовый состав и кристаллическая структура свежих и отработанных катализаторов анализировались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4.07. Метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)

специфический анализ площади поверхности проводился на анализаторе Thermo Fisher Scientific (Италия, Милан) с использованием азота в качестве газа-носителя. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась с использованием микроскопа JSM-6610LV (JEOL, Япония) в сочетании с энергодисперсионным спектрометром (EDS).

Паровый риформинг этанола проводился с использованием Cu-Ce-Al/ γ -Al₂O₃ катализатора на установке проточного типа при атмосферном давлении в трубчатом кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора без предварительного восстановления. Образец катализатора был помещен в среднюю часть реактора и с двух сторон был закреплен кварцевой ватой. Эксперименты проводились в диапазоне температур от 300 до 900 °С с использованием в качестве сырья смеси C₂H₅OH:H₂O при соотношении 1:1, 2:1 и 1:2. Смесь реагентов вводилась через входное отверстие системы с помощью перистальтического насоса. Реакция осуществлялась при атмосферном давлении внутри печи и в роли подвижной фазы использовался инертный газ Ar. Анализ исходной смеси и продуктов реакции (жидкая, газовая) проводился с помощью газовой хроматографии. Газообразные продукты анализировались на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» (Москва, Россия) с детектором по теплопроводности и пламенноионизационным детектором, а также на хроматографе «Agilent Technologies 6890N» (Калифорния, США) была анализирована жидкая фаза продуктов.

Оценка каталитической эффективности производства H₂ проводилась на основе конверсии этанола (C_{EtOH}) в пересчете на сухую массу по уравнению (15):

$$C_{EtOH} = \left(\frac{F_{in}^{EtOH} - F_{out}^{EtOH}}{F_{in}^{EtOH}} \right) * 100\% \quad (15)$$

Результаты. В данной работе представлены результаты активности Cu-Ce-Al/ γ -Al₂O₃ катализатора, синтезированного методом пропитки. Катализаторы были анализированы до и после реакции методом РФА, БЭТ и СЭМ.

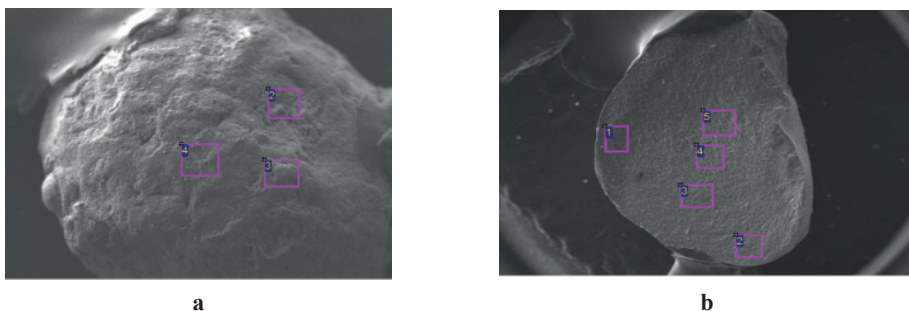


Рисунок 1 - СЭМ снимки на поверхности (а) и в расколоте виде (b) свежего Cu-Ce-Al/ γ -Al₂O₃ катализатора

Элементное картирование было выполнено с помощью EDS для идентификации химических элементов в катализаторе. Таблица 1 показывает элементный анализ свежего катализатора на поверхности и в расколотом виде, по результатам элементы были обнаружены, что свидетельствует об эффективности процесса пропитки. По данным элементного анализа Cu и Ce лучше диспергируется на поверхности катализатора чем внутри. Данные элементного анализа свежего и отработанного катализатора показаны в таблице 2.

Таблица 1. Элементный анализ свежего и отработанного катализатора Cu-Ce-Al/ γ -Al₂O₃

Образец	Элемент (%)				
	O	Al	Si	Cu	Ce
На поверхности свежего катализатора	41,89	45,99	0,56	4,16	7,39
Расколотый свежий катализатор	45,34	46,27	0,13	2,79	5,47
Отработанный катализатор C ₂ H ₅ ОН:H ₂ O (1:1)	43,92	46,97	0,09	2,84	6,18
Отработанный катализатор C ₂ H ₅ ОН:H ₂ O (2:1)	41,83	48,42	0,10	3,35	6,30
Отработанный катализатор C ₂ H ₅ ОН:H ₂ O (1:2)	42,54	47,16	0,28	3,37	6,65

Результаты сканирования под электронным микроскопом для свежего и отработанного катализатора Cu-Ce-Al показаны на рис. 2, который показывает что поверхность катализатора неровная со множеством отверстий, которые могут позволить молекулам этанола и воды проникать и реагировать. Неизменная микроструктура после реакции по сравнению со свежим катализатором указывает на то, что катализатор имеет высокую гидротермальную стабильность и его трудно разрушить при высокой температуре. При сравнении катализаторов до и после реакции парового риформинга биоэтанола на СЭМ снимке наблюдаются некоторые различия на поверхности катализатора. Кроме того, внутри прореагировавшего катализатора имеются некоторые нитевидные структуры, как показано на рис. 2 (c₂, c₃), которые могут быть отнесены к нитевидным углеродам либо указывать на наличие нитевидного углерода. Известно, что углерод, отложенный на катализаторе, в основном делится на аморфный углерод и нитевидный углерод, в то время как аморфный углерод является обычным явлением в реакции, а нитевидный углерод может способствовать образованию углеродных нанотрубок.

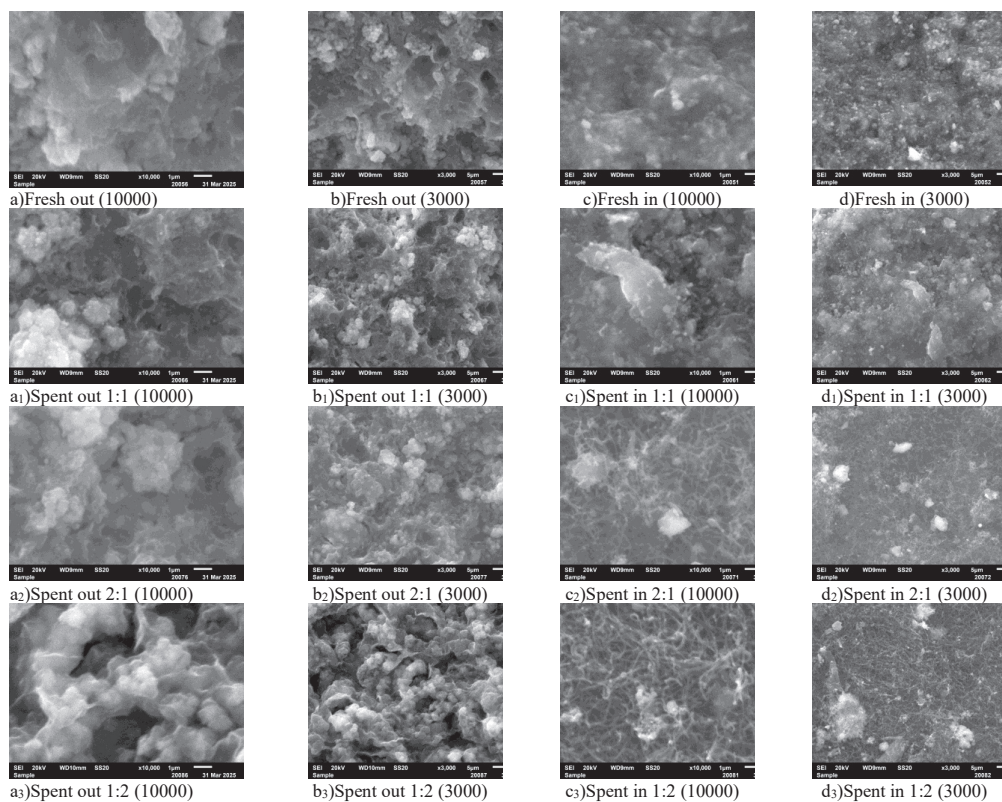


Рисунок 2 - СЭМ снимки на поверхности (out) и в разрезе (in) свежего и отработанного Cu-Ce-Al катализатора

Обсуждение. Отложение углерода на поверхности катализатора во время каталитического парового риформинга этанола является основной причиной дезактивации катализатора, которую можно разделить на волокнистые и неволокнистые углеродные отложения. Волокнистые углеродные отложения легко образуются в условиях высокой концентрации этанола. Этот вид волокнистого углерода имеет меньше препятствий для активного центра металла, и эффект дезактивации не очевиден, некоторые исследования даже показывают, что он может улучшить активность катализатора. Реакционная активность будет снижена, если осажденный углерод предотвратит попадание в поры катализатора таких реакционных видов, как этанол и вода. Неволокнистые углеродные отложения легко образуются при высокой концентрации этанола, которые могут полимеризоваться одним или несколькими атомами углерода и приводить к дезактивации катализатора путем контакта с металлическим центром (Quan, 2024:7).

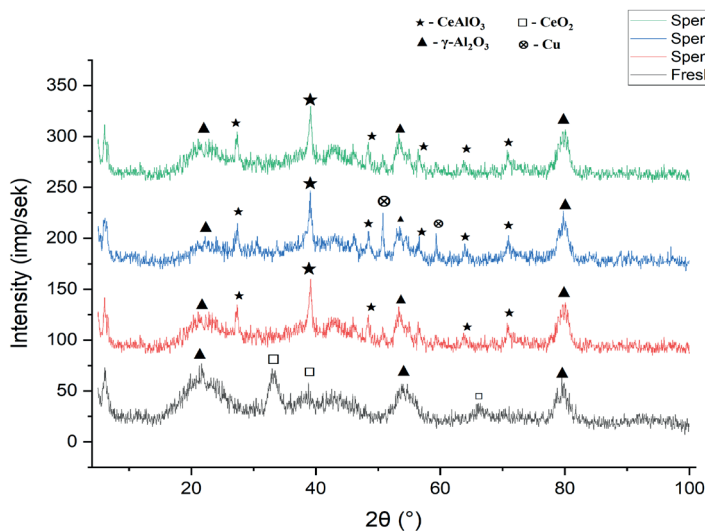


Рисунок 3 - Дифрактограммы РФА свежего и отработанного катализатора Cu-Ce-Al.

Диапазон сканирования XRD составляет от 10° до 80° со скоростью $10^\circ/\text{сек}$. Рентгеновские дифрактограммы свежих и отработанных катализаторов показаны на рисунке 3. Было установлено образование таких оксидных форм, как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , CeAlO_3 и металлический Cu. Во всех отработанных катализаторах обнаружен CeAlO_3 . Пики дифракции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не меняют своего положения после реакции, что указывает на сохранение структуры носителя. По сравнению с рентгенограммой свежего катализатора, дифракционные пики для CeO_2 не существуют, однако на рентгенограмме прореагировавшего катализатора появились некоторые новые дифракционные пики в соотношении $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1). Пики дифракции в положении 2θ $50,77^\circ$ и $59,32^\circ$ можно сопоставить с Cu, что указывает на то, что образующийся H_2 может восстанавливать CuO до металлического Cu в процессе реакции паровой конверсии этанола.

Известно, что в катализаторе образуется CeAlO_3 , которая может существенно повлиять на его поведение в реакции парового риформинга этанола. CeAlO_3 может образовываться в результате высокотемпературного взаимодействия CeO_2 и Al_2O_3 , которые обнаружены методом РФА. Чистый CeO_2 обладает высокой кислородной подвижностью и способностью к хранению/отдаче кислорода, что помогает уменьшать коксообразование. Al_2O_3 - инертный носитель с большой удельной поверхностью. При их взаимодействии и образовании CeAlO_3 эти свойства могут существенно измениться. Роль CeAlO_3 в реакции парового риформинга этанола: CeAlO_3 может снизить способность катализатора к удалению кокса, т.к. уменьшается подача активного кислорода. С другой стороны, CeAlO_3 может повышать термическую стабильность катализатора и уменьшать агрегацию активных частиц (например, Ni), особенно при высоких температурах.

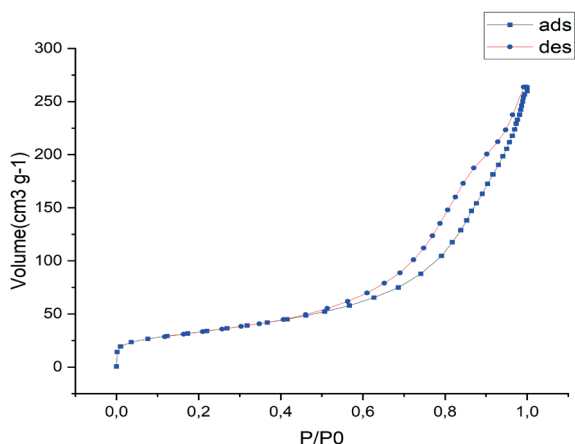


Рисунок 4 - N_2 изотерма адсорбции/десорбции свежего Cu-Ce-Al/ γ - Al_2O_3 катализатора

На рисунке 4 представлена изотерма адсорбции и десорбции азотом свежего Cu-Ce-Al/ γ - Al_2O_3 катализатора. Текстуальные параметры свежего и отработанного Cu-Ce-Al/ γ - Al_2O_3 катализатора приведены в таблице 2. Установлено что, удельная площадь поверхности уменьшается с понижением соотношения $C_2H_5OH:H_2O$.

Таблица 2. Текстуальные параметры свежего и отработанного Cu-Ce-Al/ γ - Al_2O_3 катализатора

Образец	Площадь поверхности (m^2g^{-1})	Объем пор (cm^3g^{-1})	Объем микропор (cm^3g^{-1})	Диаметр пор (нм)
Свежий катализатор	116.16	0.3177	0.3106	11.21
Отработанный катализатор $C_2H_5OH:H_2O$ (1:1)	55.28	0.1167	0.1409	5.75
Отработанный катализатор $C_2H_5OH:H_2O$ (1:2)	76.58	0.1053	0.0755	2.02
Отработанный катализатор $C_2H_5OH:H_2O$ (2:1)	85.68	0.1252	0.1307	1.24

Для определения каталитической активности катализатора опыты проводились в температурном режиме от 400 °C до 900 °C. К побочным продуктам реакции парового риформинга этанола можно отнести в газовом состоянии: монооксид углерода, диоксид углерода, метан, этилен и в жидком состоянии: ацетальдегид, ацетон, уксусная кислота. При 400 °C при дегидрировании этанола образовался ацетальдегид и ацетон, с повышением температуры при 500 °C, 600 °C в присутствии двух молекул ацетальдегида образовался ацетон и при частичном окислении ацетальдегида или этанола образовалась уксусная кислота. В основном при высоких температурах 700 °C - 900 °C не наблюдалось образования жидкого продукта. Этилен образовался при 400 °C, 500 °C, но большая концентрация этилена наблюдалась при соотношении сырьевой смеси $C_2H_5OH:H_2O$ (1:1) и (2:1). Концентрация выхода монооксида углерода, диоксида углерода и метана увеличивалась с повышением температуры.

Активность паровой конверсии этанола при 400 °С - 600 °С относительно низкая (менее 20% выхода H_2), и система быстро дезактивируется из-за образования углеродных отложений. Это в основном отражает ограничения меди для процесса и, в частности, для разрыва связей C-C, в соответствии с анализом продуктов. Cu-Ce-Al/ γ - Al_2O_3 демонстрирует высокую активность (почти 100% конверсии этанола и более 40% выхода H_2) при 700-800 °С соотношение реакционной смеси $C_2H_5OH:H_2O$ (1:2) и (1:1), а в соотношении $C_2H_5OH:H_2O$ (2:1) выход водорода не менее 20%. Зависимость выхода водорода на Cu-Ce-Al/ γ - Al_2O_3 катализаторе при варьировании температуры реакции и соотношения исходной реакционной смеси отображается на рисунке 5. Как показано на рисунке 6 начиная с 500 °С с изменением соотношения реакционной смеси конверсия этанола достигает 100%.

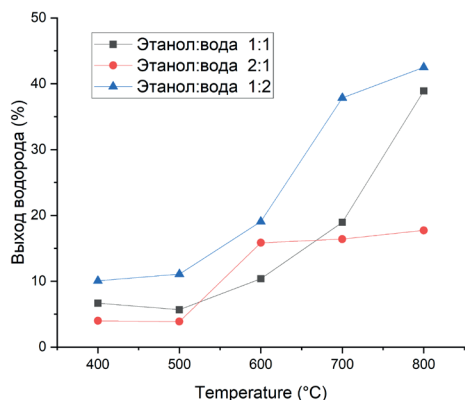


Рисунок 5 - Зависимость выхода водорода на Cu-Ce-Al/ γ - Al_2O_3 катализаторе при варьировании температуры реакции и соотношения исходной реакционной смеси

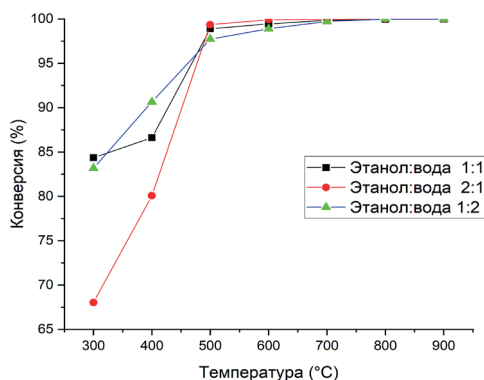


Рисунок 6 - Исследование активности Cu-Ce-Al/ γ - Al_2O_3 катализатора при варьировании температуры реакции и соотношения исходной реакционной смеси

Заключение. В данной работе для превращения биоэтанола в водородсодержащие смеси исследовали активность Cu-Ce-Al/ γ - Al_2O_3 катализатора. Было изучено влияние варьирования температурного режима и соотношения концентрации исходной реакционной смеси на конверсию и выход. Данными исследования при паровом риформинге биоэтанола было обнаружено оптимальные условия: $T=700^\circ C$ и $C_2H_5OH:H_2O = 1:2$ при которых выход водорода и конверсия этанола соответственно составляет 41% и 100%..

Получаемый из биоэтанола SAF снижает выбросы углерода на 80% по сравнению с обычным авиационным топливом. Конверсия из биоэтанола в авиатопливо включает в себя несколько этапов. Первый этап дегидратация биоэтанола до этилена. В данной работе этилен образовался при 400 °С, 500 °С, но самая большая концентрация этилена 28% наблюдалась при соотношении сырьевой смеси $C_2H_5OH:H_2O$ (1:1). Это первый этап производства SAF (Sustainable Aviation Fuel), далее полученный этилен можно изменить до более длинных углеводородов и до высокооктановых компонентов. Казахстан является

участником Парижского соглашения по климату и 2 февраля 2023 года в стране была утверждена «Стратегия достижения углеродной нейтральности Республики Казахстан до 2060 года». Одним из ключевых направлений стратегии является декарбонизация транспорта, включая авиацию и это работа очень актуальна для развития нашей страны в данном направлении.

References

- Bilal M., David J. (2017) Ethanol Steam Reforming over Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ Catalysts: The Effect of Impurities on Selectivity and Catalyst Deactivation. *Applied Catalysis A: General* 529. — P. 98–107 (in English)
- Chen F., Yongwen T., Huajuan L., Cuifeng Zh., Zongwen L., Jun H., Aibing Y. (2020) Ni-Cu Bimetallic Catalysts on Yttria-Stabilized Zirconia for Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming. *Fuel*: 280. (in English)
- Ferraren-De Cagalitan, M.L.S. Abundo. (2021) A review of biohydrogen production technology for application towards hydrogen fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews: Volume 151*. — P. 111413 (in English)
- Ghita D., Dorin S. E., Diana C., Paul R. (2016) Hydrogen Production by Steam Reforming of Bioethanol over Pt Based Catalysts. *Revista de Chimie* 67(1). — P. 145–149 (in English)
- Grzybek G., Olga W., Magdalena R., Paweł S., Piotr L., Magdalena G., Grzegorz S., Marek R., Andrzej K. (2024) Developing Alumina-Based Cobalt Catalyst for Efficient Hydrogen Production via the Ethanol Steam Reforming Process. *Catalysis Today*: 439 (in English).
- Murthy P.S., Igor R.K. Rombaut, Huajuan L., Yongwen T., Mengjing Y., Fangyuan Ch., Jun H. (2023) Renewable Hydrogen Production with Steam Reforming of Ethanol Using Siliceous Mesocellular Foam-Supported Nickel Catalysts. *Advanced Energy and Sustainability Research*. — P. 4-11 (in English)
- Nippes Ramiro P., Paula D.M., Aline D.G., Marcos de S., Bruna R.F., Roberta C.P. (2024) Effect of Support on Steam Reforming of Ethanol for H₂ Production with Copper-Based Catalysts. *Processes*: 12(7) (in English)
- Pájaro Karen C., Vicente Cortés Corberán, Arturo Martínez-Arias. (2024) Influence of the Interaction of Nickel and Copper with Ceria on Ethanol Steam Reforming over Ni-Cu-CeO₂ Catalysts. *Catalysts*: 14(9). — P. 605 (in English)
- Quan C., Ziyue G., Xuqing L. Norbert Mi. (2024). Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production under Ni/Ce Catalysts. *Journal of the Energy Institute*. — P. 112 (in English)
- Ranjekar, Apoorva M., Ganapati D. Yadav. (2023) Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Efficacy of Ceria Promoted Cu–Co on Mesoporous Cellular Foam Silica. *International Journal of Hydrogen Energy* 48(81). — P. 31550–70 (in English)
- Rossetti I., Tripodi A. (2024) Catalytic Production of Renewable Hydrogen for Use in Fuel Cells: A Review Study. *Top Catal*: 67. — P. 1286–1305 (in English)
- Rua C., Dou B., Chen N., Zhang H. (2025) Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming by Stable LaNi_xCu_{1-x}O_{3-λ} Perovskite-Type Catalysts. *Catalysts*: 15(1). — P. 9 (in English)
- Suriya Porapak, Shanshan X., Shengzhe D., Sarayute Ch., Yilai Jiao, Joseph Hurd, Daniel L. (2024) Ethanol Steam Reforming over Ni/ZSM-5 Nanosheet for Hydrogen Production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*: 67. — P. 247–56 (in English)
- Troisi V., Veronica P., Alessandro S., Alessio F., Gianpiero G., Alessandra B. (2023) H₂ from Biofuels and Carriers: A Concerted Homo-Heterogeneous Kinetic Model of Ethanol Partial Oxidation and Steam Reforming on Rh/Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*: 48(68). — P. 26526–40 (in English)
- Vivek N., Sanjay N., Vivek V.R., J. Zhang, Kumar P., Amit B., Mukesh K., Ashok P., Vinod K. (2022) Process optimization for recycling of bread waste into bioethanol and biomethane: A circular economy approach. *Energy Conversion and Management*: 266. — P. 115784 (in English)

© **S.K. Rakhimova¹, R.I. Jalmakhanbetova*¹, G.K. Mukusheva²,
A.A. Asylbekova³, Zh. Zh. Zhumagaliyeva⁴, 2025.**

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;

²Karaganda University named after Academician E.A. Buketov,
Karaganda, Kazakhstan;

³Republican State Institution "Karatau State Nature Reserve",
Kantau, Kazakhstan;

⁴Pedagogical Institute, Astana International University, Astana, Kazakhstan.

*E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF METHANOL EXTRACT OF *ZIZIPHORA BUNGEANA* JUZ. AND STUDY OF ITS ANTIBACTERIAL ACTIVITY

Rakhimova Sokhiba Kakhramonkyzy — Bachelor student of the Department of Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,

E-mail: sohibar571@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0006-0325-3996>;

Jalmakhanbetova Roza Ilemissovna — Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,

E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9937-275X>;

Mukusheva Gulim Kenesbekovna — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Inorganic and Technical Chemistry, Karaganda University named after Academician E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan,

E-mail: mukusheva1977@list.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6706-4816>;

Asylbekova Akbota Aituganovna — Researcher at the Republican State Institution "Karatau State Nature Reserve", Kantau, Kazakhstan,

E-mail: bota_87_kz87@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0001-9834-7381>;

Zhumagaliyeva Zharkyn Zhakyevna — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Pedagogical Institute, Astana International University, Astana, Kazakhstan,

E-mail: zharkyn.73@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-0993-008X>.

Abstract. *Ziziphora* is a medicinal plant of the *Lamiaceae*, mainly growing in Central Asia, Eastern Europe and China. These plant species are rich in bioactive compounds and are known for their diverse and wide range of pharmacological properties. *Ziziphora bungeana* Juz. is one of the most important species among them. This study focuses on the phytochemical and pharmacological study of *Z. bungeana*, particularly on the

analysis of its methanolic extract using spectroscopic techniques and the evaluation of its antibacterial activity. The aim of the study is to provide a brief overview of different *Ziziphora* species, as well as to study the composition and biological properties of the methanolic extract of *Z. bungeana*. FTIR spectroscopic analysis was used to identify the major bioactive compounds present in the extract. The results showed the presence of flavonoids, phenolic compounds and terpenoids, which are known for their pronounced pharmacological properties. Furthermore, the antibacterial activity of the extract was evaluated against several pathogenic bacterial strains using agar diffusion techniques. The results showed that the methanolic extract exhibited antibacterial effect, especially against the gram-positive strain of *B. subtilis* and gram-negative strains of *E. coli*, *P. aeruginosa*, suggesting its potential as a natural antibacterial agent. Overall, this study provides valuable information on the chemical composition and pharmacological potential of *Z. bungeana*. The results expand knowledge on medicinal plants and highlight the significance of this species for pharmaceutical and therapeutic purposes. Future studies should focus on isolating the bioactive compounds responsible for antibacterial effects and elucidate their mechanisms.

Keywords: *Lamiaceae*, *Ziziphora*, extraction, methanol extract, FTIR spectroscopy, antibacterial activity

© С.Қ. Рахимова¹, Р.И. Джалмаханбетова*¹, Г.К. Мукушева²,
А.А. Асылбекова³, Ж.Ж. Жумагалиева⁴, 2025.

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан;

²Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті,
Қарағанды, Қазақстан;

³"Қаратау мемлекеттік табиғи қорығы" Республикалық мемлекеттік мекемесі,
Кентау, Қазақстан;

⁴Педагогикалық институт, Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан.

*E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com

ZIZIPHORA BUNGEANA JUZ. МЕТАНОЛДЫ СЫҒЫНДЫСЫН СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ЖӘНЕ ОНЫҢ БАКТЕРИЯҒА ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Рахимова Сохиба Қахрамонқызы — химия кафедрасының бакалавр студенті, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,
E-mail: sohibar571@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0006-0325-3996>;

Джалмаханбетова Роза Илемисовна — химия ғылымдарының докторы, Химия кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,

E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9937-275X>;

Мукушева Гүлім Кенесбековна — химия ғылымдарының кандидаты, Бейорганикалық және техникалық химия кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан,

E-mail: mukusheva1977@list.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6706-4816>;

Асылбекова Ақбота Айтуғанқызы — «Қаратау мемлекеттік табиғи қорығы» Республикалық мемлекеттік мекемесінің ғылыми қызметкері, Кентау, Қазақстан,

E-mail: bota_87_kz87@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0001-9834-7381>;

Жумагалиева Жарқын Жакиевна — химия ғылымдарының кандидаты, Педагогикалық институтының доценті, Астана халықаралық университеті, Астана, Қазақстан, E-mail: zharkyn.73@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-0993-008X>.

Аннотация. *Ziziphora* – негізінен Орталық Азияда, Шығыс Еуропада және Қытайда өсетін ерінгүлділер тұқымдасына жататын дәрілік өсімдік. Бұл өсімдік түрлері биологиялық белсенді қосылыстарға бай және олардың әртүрлі және кең ауқымды фармакологиялық қасиеттерімен танымал. *Ziziphora bungeana* Juz. – олардың ішіндегі ең маңызды түрлерінің бірі. Бұл зерттеу *Z. bungeana*-ның фитохимиялық және фармакологиялық зерттеулеріне, әсіресе спектроскопиялық әдістерді қолдану арқылы оның метанол сығындысын талдауға және оның бактерияға қарсы белсенділігін бағалауға бағытталған. Зерттеудің мақсаты – *Ziziphora* түрлеріне қысқаша шолу жасау, сонымен қатар *Z. bungeana* метанолды сығындысының құрамы мен биологиялық қасиеттерін зерттеу. FTIR спектроскопиялық талдау сығындыда бар негізгі биоактивті қосылыстарды анықтау үшін қолданылды. Нәтижелер айқын фармакологиялық қасиеттерімен белгілі флавоноидтардың, фенолды қосылыстар мен терпеноидтардың болуын көрсетті. Бұдан басқа, сығындының бактерияға қарсы белсенділігі агар диффузиялық әдістерін қолдана отырып, бірнеше патогенді бактерия штаммдарына қатысты бағаланды. Нәтижелер метанолды сығындының, әсіресе грам-оң *B. subtilis* штаммына және грам-теріс *E. coli*, *P. aeruginosa* штаммдарына қарсы бактерияға қарсы әсері барын көрсетті, бұл оның табиғи бактерияға қарсы агент ретінде әлеуетін көрсетеді. Жалпы, бұл зерттеу *Z. bungeana*-ның химиялық құрамы мен фармакологиялық әлеуеті туралы құнды ақпарат береді. Нәтижелер дәрілік өсімдіктер туралы білімді кеңейтуге ықпал етеді және осы түрдің фармацевтикалық және емдік мақсаттар үшін маңыздылығын көрсетеді. Болашақ зерттеулерде байқалған бактерияға қарсы әсерлерге жауапты арнайы биоактивті қосылыстарды бөліп алуға және олардың әсер ету механизмдерін одан әрі түсіндіруге назар аудару керек.

Түйін сөздер: *Lamiaceae*, *Ziziphora*, экстракция, метанолды сығынды, ИҚ-Фурье спектроскопиясы, бактерияға қарсы белсенділік

© С.К. Рахимова¹, Р.И. Джалмаханбетова*¹, Г.К. Мукушева²,
А.А. Асылбекова³, Ж.Ж. Жумагалиева⁴, 2025.

¹Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Астана, Казахстан;

²Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан;

³Республиканское государственное учреждение «Каратауский государственный
природный заповедник», Кентау, Казахстан;

⁴Педагогический институт, Международный университет Астана,
Астана, Казахстан.

*E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТАНОЛЬНОГО ЭКСТРАКТА *ZIZIPHORA BUNGEANA* JUZ. И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ

Рахимова Сохиба Кахрамонкызы — бакалавр студент кафедры химии, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,

E-mail: sohibar571@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0006-0325-3996>;

Джалмаханбетова Роза Илемисовна — доктор химических наук, ассоциированный профессор кафедры химии, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,

E-mail: rjalmakhanbetova@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9937-275X>;

Мукушева Гулим Кенесбековна — кандидат химических наук, ассоциированный профессор кафедры неорганической и технической химии, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,

E-mail: mukusheva1977@list.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6706-4816>;

Асылбекова Акбота Айтуганкызы — научный сотрудник Республиканского государственного учреждения «Каратауский государственный природный заповедник», Кентау, Казахстан,

E-mail: bota_87_kz87@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0001-9834-7381>;

Жумагалиева Жаркын Жакиевна — кандидат химических наук, доцент Педагогического института, Международный университет Астана, Астана, Казахстан,

E-mail: zharkyn.73@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-0993-008X>.

Аннотация. *Ziziphora* - лекарственное растение семейства яснотковых, произрастающее преимущественно в Средней Азии, Восточной Европе и Китае. Эти виды растений богаты биологически активными соединениями и известны своими разнообразными и широким спектром фармакологических свойств. *Ziziphora bungeana* Juz. – один из важнейших видов среди них. Это исследование фокусируется на фитохимическом и фармакологическом исследовании *Z. bungeana*, в частности, на анализе его метанольного экстракта с использованием спектроскопических методов и оценке его антибактериальной активности. Целью исследования является предоставление краткого обзора различных видов *Ziziphora*, также изучения состава и биологические свойства метанольного экстракта *Z. bungeana*. Спектроскопический анализ FTIR использовался для идентификации основных биоактивных соединений, присутствующих в экстракте. Результаты показали наличие флавоноидов, фенольных соединений и терпеноидов, которые известны своими выраженными фармакологическими свойствами. Кроме того,

антибактериальная активность экстракта была оценена против нескольких патогенных штаммов бактерий с использованием методов диффузии в агаре. Результаты показали, что метанольный экстракт проявил антибактериальный эффект, в отношении особенно против грамположительного штамма *B. subtilis* и грамотрицательных штаммов *E. coli*, *P. aeruginosa*, что предполагает его потенциал в качестве натурального антибактериального средства. В целом, это исследование дает ценную информацию о химическом составе и фармакологическом потенциале *Z. bungeana*. Результаты способствуют расширению объема знаний о лекарственных растениях и подчеркивают значимость этого вида в фармацевтических и терапевтических целях. Будущие исследования должны быть сосредоточены на выделении конкретных биоактивных соединений, ответственных за наблюдаемые антибактериальные эффекты, и дальнейшем изучении механизмов их действия.

Ключевые слова: *Lamiaceae*, *Ziziphora*, экстракция, метанольный экстракт, ИК-Фурье спектроскопия, антибактериальная активность

Кіріспе. Әлемде әртүрлі емдік қасиеттері бар өсімдіктерден жасалған дәрі-дәрмектерге назар аударылу жалғасуда. Емдік қасиеті бар өсімдіктер қатерлі ісік және жұқпалы аурулармен күресуде жаңа және күшті дәрілік құралдардың әлеуетті көздері ретінде қарастырылады. Бұл фенолдар, алкалоидтар, сапониндер, терпендер, липидтер және көмірсуларды қоса алғанда, осы өсімдіктерде биоактивті қосылыстардың кең ауқымының болуына байланысты. Олардың жанама әсерлері азайып қана қоймайды, сонымен қатар олар антиоксиданттық, қабынуға қарсы, микробқа қарсы және ісікке қарсы қасиеттерді қоса алғанда, биологиялық белсенділіктің кең ауқымына ие болып табылады.

Lamiaceae тұқымдасы бүкіл әлемде кездесетін гүлді өсімдіктердің үлкен тобын құрайды. *Lamiaceae* тұқымдасының өсімдіктері медицинада, тамақ өнеркәсібінде және косметикада бұрыннан қолданылған. Бүкіл әлемде дәмдеуіштер ретінде және күшті биологиялық белсенділігі бар метаболиттердің көзі ретінде кеңінен қолданылады. Бұл тұқымдасқа жататын өсімдіктерді барлық дерлік континенттерде кездестіруге болады.

Lamiaceae тұқымдасына жататын *Ziziphora* (қазақша атауы киікоты) туысы емдік қасиеттерімен жақсы танымал. *Ziziphora* туысы Еуропа, Африка және Азия жерлерінде кең таралған. *Ziziphora* дәстүрлі медицинада асқазан-ішек ауруларын емдеу үшін карминативті (ішекте газдың артық жиналуын азайту) және ауырсынуды басатын өсімдік ретінде қолданылады. Бұл өсімдіктің басқа қолданылуы диарея мен жүрек айнуын емдеуді қамтиды. Ол әлі күнге дейін халық медицинасында тәбетті ашатын және тыныштандыратын, асқазанды сергітетін және кебулерге қарсы агент ретінде қолданылады. Бактерияға және қабынуға қарсы қасиеттеріне байланысты киікоты сығындыларын балама (дәстүрлі) қолдану жаралар мен тері ауруларын, суық тиюді, лимфа түйіндерінің қабынуын, өкпе абсцессін, астма, ревматизм және бронхитті емдеуде әлі де бар.

Ziziphora түрлері флавоноидтар, фенол қышқылдары және терпендер сияқты фитохимиялық қосылыстарға бай. Мәселен, авторлар (Özel, 2005: 115) *Z. taurica*

subsp жапырақтарынан ұшпа компоненттерді оқшаулаған. Ұшқыш компоненттер екі өлшемді газды хроматография–масс-спектрометрия арқылы сипатталды. *Z. taurica* жапырақтарының ұшпа фракцияларында кездесетін негізгі қосылыстар пулегон, терпинен-4-ол, цис-карвеол, транс-карвеол және вербенон болды.

Иран зерттеушісі (Hatami, 2024: 217) *Z. tenuior* тамырының фитохимиялық және фармакологиялық зерттеулерін жүргізген. Тамырынан алынған метанолды және дихлорметанды сығындыларында кездесетін химиялық заттардың құрамын зерттеуді газды хроматография-масс-спектрометрияны қолдана отырып, тамыр сығындысында бұрын осы өсімдік түрінде сипатталмаған β -ситостеролды, силосандарды, триазолидинді және хинолиндерді қоса алғанда, бірнеше қосылыстарды анықтаған. Зерттеу *Z. tenuior* тамырының дихлорметанды және метанолды сығындылары антибиотиктерге төзімді қоздырғыштарға қарсы және антиоксидантты белсенділікті көрсетті.

Сондай ақ, зерттеушілер (Shahbazi, 2017: 3491) Иранның төрт провинциясынан жиналған *Z. clinopodioides* түрінен алынған эфир майларының химиялық құрамын, антиоксидантты және микробқа қарсы қасиеттерін зерттеген. Эфир майлары үлгілерінде, әсіресе карвакродың (74 %) және тимолдың (55,6 %) жоғары мөлшерін анықтаған. Үлгілер *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli* O157:H7, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus* және *Staphylococcus aureus* өсуін тежеді. Айқын микробқа қарсы және антиоксидантты белсенділік *in vitro* *Z. clinopodioides* -ты асқазан-ішек ауруларын емдеуде дәстүрлі қолдануды растайды.

Эфир майларының құрамын зерттеуді жалғастыра отырып, иран зерттеушілері (Aghajani, 2008: 387) Ресейде әртүрлі экологиялық жағдайларда өсетін *Z. pamiralaica*, *Z. denticulata*, *Z. tenuior*, *Z. bungeana*, *Z. clinopodioides*, *Z. yuchodcevia*, *Z. pedicelcata* және *Z. persica* түрлерінің эфир майларының құрамын газ хроматографиясы көмегімен зерттеді. Бұл майлардың негізгі компоненттері пулегон және изоментон болды. Антибактериалды сынақ нәтижелері майдың сынақтан өткен бірқатар бактерияларға қарсы белсенділігі бар екенін дәлелдеді. Сондай ақ, авторлар әдебиеттерде көрсетілгендей, *Z. persica* эфир майында (+)-пулегон 79,3 %, *Z. tenuior* майында пулегон 87,1 %, түрік эндемигі *Z. taurica* subsp. *clenioides* құрамында пулегон 81,9 % екендігін келтіре кеткен.

Шыңжаңның әртүрлі аймақтарынан, кезеңдерінен және бөліктерінен алынған кикотының осы түрінің элементтік құрамы микротолқынды пештің көмегімен атомдық абсорбциялық спектрометрия арқылы анықталды. Элементтердің өзгеруі төмендеу тенденциясын көрсетті, жапырақтарда таралған элементтердің құрамы гүлдер мен сабақтардағыға қарағанда жоғары болды. Бұл зерттеу *Z. clinopodioides*-тің хемотаксономиясы, әртүрлілігі, өзгермелі үлгісі, таралуы және метаболизмі туралы кейбір негізгі ақпаратты қамтамасыз ететіндігін көрсетті (Zhang, 2015: 465). Осы Шыңжаң өлкесінен жиналған түрінің бөлме температурасында 70 % этанолмен алынған сығындысын одан әрі дихлорметанмен, қ-бутанолмен және сумен фракциялаған. қ-Бутанол сығындыны одан әрі колонкада CHCl_3 – MeOH және CHCl_3 – MeOH – H_2O еріткіштер қосындысымен хроматографиялап, 5 қосылысты бөліп алған (Ye, 2012: 681).

Авторлар (Zou, 2015: 961) *Z. clinopodioides* түрінің 70 % этанолды сығындысын терең зерттеу нәтижесінде 11 қосылысты бөліп алған. Олардың құрылысын спектроскопиялық әдістермен дәлелдеп, флавоноидтар мен үштерпеноидтарға жататындығын анықтаған. Сонда, метилрозмаринаттың, кофеин қышқылының, лютеолиннің айтарлықтай антиоксидантты қасиетке, ал олеанол қышқылының алғаш рет қызықты антидиабетикалық қасиетке ие екендігін дәлелдеген.

Жеке қосылыстарды бөліп алу үшін өсімдік материалы *Z. clinopodioides* subsp. *bungeana* 96 % этанолмен экстракцияланды. Алынған шикі сығынды гексан және дихлорметанмен дәйекті түрде экстракцияланды және колонкада хроматография арқылы бөлінді. Содан кейін алынған фракциялар Sephadex LH-20, әрі қарай препаративті ЖЭСХ арқылы бөлінді. Нәтижесінде монотерпеноидтар және полифенолдар бөлініп алынды (Whaley, 2023).

Z. clinopodioides subsp. жер беті бөлігінің фитохимиялық зерттеулері 20 қосылыстың, соның ішінде бірегей монотерпенді дипероксидимердің оқшаулануына және диабетке қарсы қасиеттері бар үштерпендердің бөлінуіне әкелді (Malanik, 2025).

Зерттеушілер *Ziziphora* түрлерінің өте қызықты, емдік әлеуеті жоғары болуына байланысты ғалымдардың назарын өсімдікке аудару үшін Қазақстан киікотының құрамы және дәрілік қолданылуы туралы жан-жақты зерттеулерін ұсынған (Šmejkal, 2016: 826).

Өсімдік сығындыларында бар биомолекулалар жасыл синтез процесінде металл иондарын нанобөлшектерге дейін азайту үшін пайдаланылуда. Өсімдік нанобөлшектеріне де көп назар аударылуда. Өсімдік сығындылары негізінде алынған нанобөлшектер көптеп белгілі (Vakili, 2022: 241; Ravi, 2022: 124). Зерттеушілер (Sadeghi, 2015: 310) *Z. tenuior* сулы сығындысын қолдана отырып, күміс нанобөлшектерін синтезеді. Сығынды негізінде алынған нанобөлшектер УК-көрінетін спектроскопия, Фурье түрлендіру инфрақызыл спектроскопиясы, рентгендік дифракция, сканерлеуші электрондық микроскопия және трансмиссиялық электронды микроскопия сияқты әдістерді қолдану арқылы сипаттады.

Осы зерттеуде *Ziziphora bungeana* Juz. (көкемарал киікоты) өсімдігіне тоқталдық. Бұл өсімдіктің құрамы биологиялық белсенді қосылыстарға бай болуы, халық емінде және дәстүрлі медицинада кеңінен қолданылатыны қызығушылық тудырады. *Z. bungeana* - бүкіл әлемде өсірілетін көпжылдық өсімдік. Күшті хош иісі мен пайдалы қасиеттерімен танымал дәрілік өсімдік. Одан фенолды қышқылдарды және иридоидтарды (терпеноидтар) бөліп алған (Bimurzaev, 1988: 511). Авторлар *Z. bungeana*-дағы 12 негізгі флавоноидтардың биосинтетикалық жолдарының картасын ұсынған (He, 2020: 73). ЖЭСҚ әдісі *Z. bungeana*-дан кофеин қышқылын, розмарин қышқылын және линаринді анықтауға мүмкіндік берді (Tursun, 2018: 1769). *Z. bungeana* дәрілік өсімдік материалының сулы инфузиясын қолданудың зертханалық егеуқұйрықтардың ақ қанына әсері зерттелген. Сонда, *Z. bungeana* инфузиясы ревматоидты артрит кезінде лейкоциттердің қан құрамын түзетуде тиімді әрекетті көрсетті (Prykhodko, 2023: 83).

Авторлар (Srivedavyasasri, 2018: 195) *Z. bungeana* өсімдігінен (Жоңғар Алатауының етегінен жиналған) эфир майларын бөліп алумен қатар, CO₂-экстракциясын қолданып, сығындысынан 6 қосылыс бөліп алған және биологиялық белсенділікке зерттеулер жүргізген. Сонымен қатар авторлар *Z. bungeana* өсімдігінің (Түркістан облысынан жиналған) сулы, дихлорметанды және этанолды экстракттарының (RT жағдайында алынған) микробқа қарсы, антиоксидантты және цитоуытты белсенділіктерін зерттеген. Зерттеулер нәтижесі өсімдікті жұқпалы ауруларды, бос радикалдар тудыратын бұзылуларды және тері проблемаларын емдеуде қолдану мүмкіндігін көрсетті (Zhaparkulova, 2022: 8994).

Авторлар келесі зерттеуінде (Karaubayeva, 2024: 13192) жараларға жергілікті қолдануға арналған ақ микронизацияланған каолиниттен және *Z. bungeana* эфир майынан тұратын емдік қоспаның құрамы мен биологиялық белсенділігі туралы хабарлады. Газды хроматография – масс-спектрометрия талдауы *Z. bungeana* өсімдігінің эфир майының негізгі құрамдас бөлігі монотерпен пулегон (72,98 %) екендігін көрсетті. Бұл зерттеулер бойынша инфекцияланған жараларды емдеуге арналған каолинит негізіндегі гель жасау туралы шешім қабылданды, оның микробқа қарсы белсенділігі мен емдік қасиеттері композицияны *Z. bungeana* эфир майымен байыту арқылы жақсаратындығын анықтады.

Жұмыстың мақсаты киікоты түрлеріне шолу жасау және көкемарал киікотының метанолды сығындысының құрамын және қасиетін зерттеу болып табылады.

Материалдар мен әдістер. Зерттеу объектісі Түркістан облысы Хантағы жотасынан гүлдену фазасында жиналған *Z. bungeana* өсімдігінің жер беті бөлігі болып табылады. *Z. bungeana* сығындысын алу келесі кезеңдерден тұрады:

- Шикізатты дайындау. Шикізат кептіріліп, ұсақталып келесі кезеңге дайындалады.

- Шикізат үшін экстрагент дайындау. Бұл кезеңдегі маңызды қадам қажетті компоненттерді бөліп алу үшін дұрыс еріткіш таңдау өте маңызды. Еріткіш пен материал бір - біріне үйлесімді және құрамындағы компоненттер үшін еріткіш жақсы таңдалуы қажет.

- Экстракция процесі. Шикізат (20 г) пен еріткішті (100 мл) арнайы колбаға орналастырады. Шикізат пен еріткіш қатынасы 1:2. Экстракция процесін жақсарту үшін су моншасын қолдана отырып, қайнатып жүргізілді. Экстракция 2 сағаттан 2 рет орындалды.

- Фазалық бөлу. Экстракция аяқталған соң қоспаны екі фазаға, яғни яғни сығындыға және шикізатқа бөлінеді. Фазаларды бөлу үшін сүзу әдісі қолданылады.

- Айдау. Фазаларды бөлген соң сығындыны айдау процесі басталады. Роторлы буландырғышта айдау арқылы жүзеге асырылады.

- Өлшеу. Айдалып, тұрақты массаға жеткен соң сығындыны өлшеу қажет. Ол үшін келесі формула қолданылады.

$$\frac{m(\text{сығынды})}{m(\text{шикізат})} * 100$$

Мұндағы: m (сығынды) – сығындының массасы; m (шикізат) – экстракцияға қолданылған шикізат массасы. Алынған сығынды салмағы 1,2 г құрады (құрғақ шикізатқа есептегенде 6 %).

Сығындының құрамына ИҚ-спектроскопиялық әдіс бойынша талдау жүргізілді. Инфрақызыл спектрі IRTracer - 100 спектрометрінде түсірілді.

ИҚ-спектрі (ν , cm^{-1}): 3752, 3570, 3539, 3524, 3485, 3471, 3277, 3201, 3076, 3032, 2968, 2902, 1730, 1732, 1734, 1736, 1738, 1740, 1742, 1744, 1746, 1748, 1751, 1757, 1601, 1620, 1630, 1634, 1645, 1651, 1659, 1501, 1514, 1528, 1539, 1549, 1558, 1570, 1582, 1460, 1429, 1395, 1356, 1202, 1223, 1242, 1277, 1294, 1238, 1188, 1169, 1138, 1099, 1055, 1012, 957, 937, 920, 900, 881, 862, 817, 790, 688, 637, 583, 565, 509, 473, 438, 411, 406, 403.

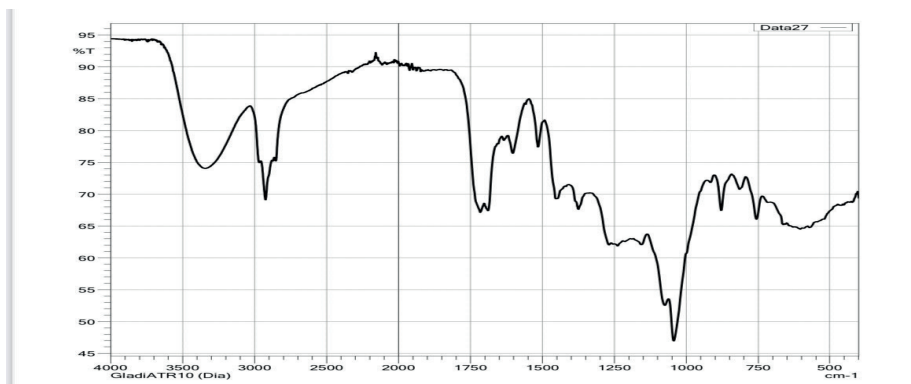
Бактерияға қарсы белсенділік. *Z. bungeana* –дан алынған сығынды бірқатар микроорганизмдерге қарсы жеке тексерілді. Сынауға алынған грам-оң бактерияларға *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, ал грам-теріс бактерияларға *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* кіреді.

Нәтижелер және талқылау. Көкемарал киікоты (*Ziziphora bungeana* Juz.) Қазақстанда өсетін дәрілік өсімдік болып табылады. Биологиялық белсенді қосылыстардың негізгі көзі болып табылатын көкемарал киікотының жер беті бөлігі метанолмен экстракцияланды. Алынған метанолды экстрактысы буландырғышта айдалып, қою жасыл түсті сығындысы алынды (1-сурет).



1-сурет – *Z. bungeana* өсімдігі сығындысын алу схемасы

Сығынды құрамын анықтау үшін IRTracer – 100 спектрометрі қолданылды. Берілген инфрақызыл спектрі *Z. bungeana* сығындысының химиялық құрамын сипаттайды (2-сурет). Спектрдегі негізгі жұтылу жолағының орындары мен олардың ықтимал функционалды топтарына сәйкестігін талдауға болады. ИҚ – спектрі бойынша $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ аймақтағы жұтылу жолағы гидроксил тобына сәйкес келеді. $2900\text{ – }3000\text{ cm}^{-1}$ аймақтағы жұтылу жолағы С – Н байланыстарын сипаттайды. $1700\text{ -}1750\text{ cm}^{-1}$ аймақтағы жұтылу жолағы карбонил тобына (терпеноидтар, флавоноидтар немесе органикалық қышқылдар), ал $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ аймақтағы жұтылу жолағы қос байланыстарға, ароматты сақинаға (терпеноидтар, флавоноидтар) тән болып келеді. $1200\text{–}1000\text{ cm}^{-1}$ аймағындағы жұтылу жолағы С–О–С байланыстарына сәйкес келеді. ИҚ-спектріндегі негізгі жұтылу жолақтарын талдай отырып, сонымен қатар әдебиеттегі зерттеулерге сүйеніп өсімдік сығындысының құрамында өсімдік құрамында терпеноидты, флавоноидты қосылыстардың болуына болжам жасалды.

2 – сурет – *Z. bungeana* сығындысының ИҚ – спектрі

Зерттеу нәтижелері бойынша өсімдік сығындысының құрамындағы функционалдық топтар анықталды және алғашқы скринингтік нәтижелер алынды.

Сығындының микробқа қарсы әсері грам-оң *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* штамдарына және грам-теріс *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* штамдарына қарсы препарат гентамицинмен салыстыра отырып зерттелді.

Үлгінің белсенділігі тест-штамдардың өсуін тежейтін аймақтың диаметрі (мм) бойынша бағаланды: тежелу аймағы 10 мм-ден аз болғанда белсенділік байқалмады, 10-15 мм – әлсіз белсенділік, 15-20 мм – орташа белсенділік, 20 мм-ден жоғары – айқын белсенділік ретінде сипатталды. Зерттеу нәтижелері төмендегі кестеде келтірілген (1-кесте).

Кесте 1 - Өсімдік сығындысының бактерияларға қарсы белсенділік нәтижелері

Үлгілер	<i>Escherichia coli</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Bacillus subtilis</i>	
	5 мг	10 мг	5 мг	10 мг	5 мг	10 мг	5 мг	10 мг
<i>Z. bungeana</i> метанолды сығындысы (ZB – 1)	11±0,1	11±0,1	-	-	12±0,3	13±0,2	15±0,1	16±0,3
Гентамицин	23±1		25±1		26±1		25±1	

Зерттеу нәтижесінде *Z. bungeana* сығындысы кейбір бактерияларға қарсы потенциалы бар екенін көрсетеді. Грам-теріс *E. coli* (11 мм) және *P. aeruginosa* (12 – 13 мм) штамдарына қатысты әлсіз белсенділік, грам-оң *B. subtilis* (15 – 16 мм) штаммына қатысты орташа белсенділігі анықталды.

Қорытынды. Зерттеулер нәтижесінде киикоты түрлерінің кең әлеуеті айқындалды. Алғаш рет көкемарал киикотының метанолды сығындысы алынып, оған химиялық скрининг жүргізіліп, биологиялық белсенді қосылыстар анықталды. Метанолды сығындысының *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* грам-оң штамдарына және *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* грам-теріс штамдарына қатысты бактерияға қарсы әсері анықталды. Алынған нәтижелер зерттеудің осы бағытын одан әрі жетілдіруге және тереңдетуге мүмкіндік

береді. Жалпы алғанда, бұл мақала көкемарал киікотының фитохимиялық және фармакологиялық қасиеттерін жан-жақты зерттеуге елеулі үлес қосып, осы саладағы болашақ ғылыми ізденістер үшін негіз қалыптастырады. Зерттеу нәтижелері аталған өсімдіктің емдік әлеуетін тереңірек түсінуге ықпал етіп, оны фармакология мен медицинада қолдану перспективаларын айқындауға септігін тигізуі мүмкін.

References

- Aghajani Z., Assadian F., Masoudi S. et al. (2008) Chemical composition and in vitro antibacterial activities of the oil of *Ziziphora clinopodioides* and *Z. capitata* subsp. *Capitata* from Iran. *Chem Nat Compd*, 44. — P. 387–389. <https://doi.org/10.1007/s10600-008-9073-4>. (in English)
- Bimurzaev A.A., Nikonov G.K. (1988) Phenolcarboxylic acids and iridoids of *Ziziphora bungeana*. *Chem Nat Compd*, 24. — P. 511–512. <https://doi.org/10.1007/BF00598551>. (in English)
- Hatami A. (2024) Phytochemical profiling and antibacterial activities of *Ziziphora tenuior* root extracts: a molecular docking against VanA of vancomycin-resistant enterococci. *3 Biotech*, 14. — P. 217. <https://doi.org/10.1007/s13205-024-04056-w>. (in English)
- He J., Yang W., Cheng B. et al. (2020) Integrated metabolomic and transcriptomic profiling reveals the tissue-specific flavonoid compositions and their biosynthesis pathways in *Ziziphora bungeana*. *Chin Med*, 15. — P. 73. <https://doi.org/10.1186/s13020-020-00354-6>. (in English)
- Karabayeva A.A., Bekezhanova T., Zhaparkulova K., Susniak K., Sobczynski J., Kazimierczak P., Przekora A., Skalicka-Wozniak K., Kulinowski Ł., Glowniak-Lipa A., Sakipova Z.B., Korona-Głowniak I. (2024) Antimicrobial Mixture Based on Micronized Kaolinite and *Ziziphora* Essential Oil as a Promising Formulation for the Management of Infected Wounds. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(23). — P. 13192. <https://doi.org/10.3390/ijms252313192>. (in English)
- Malanik M., Treml J., Kubínová R., Vávrová G., Oravec M., Marek J., Zhaparkulova K., Ibragimova L., Bekezhanova T., Karabayeva A., Sakipova Z., Šmejkal K. (2025) Isolation of a Unique Monoterpene Diperoxy Dimer From *Ziziphora clinopodioides* subsp. *bungeana* Together With Triterpenes With Antidiabetic Properties. *Phytochemical Analysis*. <https://doi.org/10.1002/pca.3505>. (in English)
- Özel M.Z., Göğüş F., Hamilton J.F. et al. (2005) Analysis of volatile components from *Ziziphora taurica* subsp. *Taurica* by steam distillation, superheated-water extraction, and direct thermal desorption with GC×GC–TOFMS. *Anal Bioanal Chem*, 382. — P. 115–119. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3156-x>. (in English)
- Prykhod'ko S.A., Kustov D.Yu., Kustova O.K., Glukhov A.Z. (2023) The influence of the *Ziziphora bungeana* Juz. extract on the leukogram in rats with a rheumatoid arthritis model. *Bulletin of the State Nikitsky Botanical Garden*. — P. 83–89. (in English)
- Ravi L., Sreenivas B.K.A., Kumari G.R.S. et al. (2022) Anticancer cytotoxicity and antifungal abilities of green-synthesized cobalt hydroxide (Co(OH)₂) nanoparticles using *Lantana camara* L. *Beni-Suef Univ J Basic Appl Sci*, 11. — P. 124. <https://doi.org/10.1186/s43088-022-00304-1>. (in English)
- Sadeghi B., Gholamhoseinpoor F. (2015) A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using *Ziziphora tenuior* (Zt) extract at room temperature. *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc*, 134. — P. 310–315. (in English)
- Shahbazi Y. (2017) Chemical compositions, antioxidant and antimicrobial properties of *Ziziphora clinopodioides* Lam. essential oils collected from different parts of Iran. *J Food Sci Technol*, 54. — P. 3491–3503. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2806-2>. (in English)
- Šmejkal K., Malanik M., Zhaparkulova K., Sakipova Z., Ibragimova L., Ibadullaeva G., Žemlička M. (2016) Kazakh *Ziziphora* Species as Sources of Bioactive Substances. *Molecules*, 21(7). — P. 826. <https://doi.org/10.3390/molecules21070826>. (in English)
- Strivedavyasari R., Zhaparkulova K.A., Sakipova Z.B. et al. (2018) Phytochemical and Biological Studies on *Ziziphora bungeana*. *Chem Nat Compd*, — 54. — P. 195–197. <https://doi.org/10.1007/s10600-018-2296-0>. (in English)
- Tursun D, He J, Hairulla M, Cheng B., Yang W.J., Aliaji D. (2018) Determination of 3 components in

Xinjiang *Ziziphora bungeana* by HPLC. China Journal of Chinese Materia Medica, 43(9). — P. 1769-1773. DOI: 10.19540/j.cnki.cjcm.20180115.013. (in English)

Vakili S., Shabaninejad Z., Ameri M. et al. (2022) Green synthesis, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles by *Biarum chaduchrum* leaf extract. Appl. Phys. — A, 128. — P. 241. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05384-5>. (in English)

Whaley A.O., Ivkin D.Y., Zhaparkulova K.A., Olusheva I.N., Serebryakov E.B., Smirnov S.N., Semivelichenko E.D., Grishina A.Yu., Karpov A.A., Eletckaya E.I., Kozhanova K.K., Ibragimova L.N., Tastambek K.T., Seitliyeva A.M., Terninko I.I., Sakipova Z.B., Shikov A.N., Povydysh M.N., Whaley A.K. (2023) Chemical composition and cardiotropic activity of *Ziziphora clinopodioides* subsp. *bungeana* (Juz.) Rech. Journal of Ethnopharmacology, 315. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2023.116660>. (in English)

Ye Y., Bahang, Liu Y. et al. (2012) Chemical constituents of *Ziziphora clinopodioides*. Chem Nat Compd, 48. — P. 681–682. <https://doi.org/10.1007/s10600-012-0348-4>. (in English)

Zhang X., Ding W., Li J. et al. (2015) Multi-elemental analysis of *Ziziphora clinopodioides* from different regions, periods and parts using atomic absorption spectrometry and chemometric approaches. Rev. Bras. Farmacogn, 25. — P. 465–472. <https://doi.org/10.1016/j.bjp.2015.07.021>. (in English)

Zhaparkulova K., Karaubayeva A., Sakipova Z., Biernasiuk A., Gawel-Bęben K., Laskowski T., Kusniyeva A., Omargali A., Bekezhanova T., Ibragimova L., Ibadullayeva G., Jakiyanov A., Czech K., Tastambek K., Głowniak K., Malm A., Kukula-Koch W. (2022) Multidirectional Characterization of Phytochemical Profile and Health-Promoting Effects of *Ziziphora bungeana* Juz. Extracts. *Molecules*, 27(24). — P. 8994. <https://doi.org/10.3390/molecules27248994>. (in English)

Zou G.A., Guo D., Zhao H.Q. et al. (2015) Bioactive Constituents of *Ziziphora clinopodioides*. Chem Nat Compd, 51. — P. 961–963. <https://doi.org/10.1007/s10600-015-1462-x>. (in English)

© **R.K. Rakhmetullaeva**^{1*}, **B. Khavilkhairat**¹, **N.B. Sarova**², **G.O. Rvaidarova**³,
A.N. Nurlybayeva⁴, 2025.

¹Al-Farabi Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan;

²Kazakh National Medical University named after S.D. Asfendiyarov,
Almaty, Kazakhstan;

³Kazakh Research Institute of Plant Protection and Quarantine named after
Zh. Zhiembayev, Almaty, Kazakhstan;

⁴Taraz University named after M.Kh. Dulaty, Department of Chemistry and Chemical
Technology, Taraz, Kazakhstan.

*E-mail: raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com

COPOLYMERS BASED ON ACRYLIC ACID FOR WATER PURIFICATION FROM HEAVY METAL IONS

Rakhmetullayeva Raikhan Kulymbetovna — candidate of chemical sciences, associate professor, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1002-2046>;

Khavilkhairat Botakoz – researcher, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: botakoz.1411@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-6829-9477>;

Sarova Nurbanu Barakhanovna – candidate of chemical sciences, associate professor, Kazakh National Medical University named after S.D. Asfendiyarov, 050012 Almaty, Kazakhstan,

E-mail: sarova.n@kaznmu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7541-2224>;

Rvaidarova Gulnisam Olakaevna – head of the Laboratory of Pesticide Toxicology of the Kazakh Research Institute of Plant Protection and Quarantine named after Zhazken Zhiembayev (“Zhazken Zhiembayev KazRPQRZI” LLP), Almaty, Kazakhstan,

E-mail: gulnisam@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4260-4411>;

Nurlybayeva Aisha Nurlybayevna – PhD, Associate Professor, Department of Chemistry and Chemical Technology, Taraz University named after M.H. Dulaty, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: rustem_ergali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9904-9979>.

Abstract. In this study, stimuli-responsive hydrogels based on acrylic acid (AA) and methyl acrylate (MA) were synthesized via radical copolymerization. The research focused on their swelling behavior, sorption capacity, and interaction with copper (II) ions under different environmental conditions. The influence of temperature on swelling at various pH values was systematically examined. Despite the hydrophobic contribution of methyl groups, the swelling coefficient (V/V_0) increased with temperature, particularly in alkaline media. However, partial shrinkage occurred in acidic and neutral solutions due

to suppressed ionization of carboxyl groups and enhanced hydrophobic interactions from MA units. The sorption properties of the hydrogels were studied through complexation with copper (II) ions. Immersing dried AA-MA hydrogels in CuCl_2 solutions led to a measurable reduction in Cu^{2+} concentration, which indicated ion-exchange binding. This process was attributed to the substitution of poly(acrylic acid) protons by copper cations, accompanied by redistribution of salts within the medium. To further evaluate metal ion retention and release, hydrogel/copper complexes were prepared using varying copper concentrations. The desorption of Cu^{2+} was investigated under three pH conditions (4, 7, and 9). The results showed that both desorption amplitude and rate were higher in acidic and alkaline solutions compared to neutral ones, which was linked to conformational changes of the hydrogel network and increased ion mobility. Overall, the study demonstrates that AA-MA hydrogels exhibit pH- and temperature-sensitive behavior, which governs their swelling capacity, ion-binding ability, and controlled release of copper ions. These findings highlight their potential application in sorption technologies and controlled release systems.

Key words: acrylic acid (AA), methyl acrylate (MA), groundwater, ionic hydrogels, radical polymerization

Funding: *The work was carried out within the framework of the project AP19679683 “Development of technology for obtaining hydrogels based on modified polysaccharides with protective and stimulating compounds for seed coating” of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan.*

© Р.Қ. Рахметуллаева^{1*}, Б. Хавилхайрат¹, Н.Б. Сарова², Г.О. Рвайдарова³,
А.Н. Нурлыбаева⁴, 2025.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²С.Д. Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медицина университеті,
Алматы, Қазақстан;

³Ж.Ж. Жиембаев атындағы Қазақ өсімдіктерді қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан;

⁴М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, химия және химиялық технология кафедрасы, Тараз, Қазақстан.

*E-mail: raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com

АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНАН СУ ТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН АКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРЛЕР

Рахметуллаева Райхан Құлымбетовна — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің Химия және химиялық технология факультеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1002-2046>;

Хавилхайрат Ботакөз — әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің, Химия және химиялық технология факультетінің ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан,

E-mail: botakoz.1411@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-6829-9477>;

Сарова Нұрбану Бараханқызы — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, С.Д. Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медициналық университеті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: sarova.n@kaznmu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7541-2224>;

Рвайдарова Гүлнисам Олақасевна — Жазкен Жиёмбаев атындағы Қазақ өсімдіктерді қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институты («Жазкен Жиёмбаев атындағы KazRPQRZI» ЖШС), пестицидтердің токсикологиясы зертханасының меңгерушісі, Алматы, Қазақстан,

E-mail: gulnisam@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4260-4411>;

Нурлыбаева Айша Нурлыбайқызы — PhD, қауымдастырылған профессор, М.Х. Дулати атындағы Тараз университетінің «Химия және химиялық технология» кафедрасы, Тараз, Қазақстан,

E-mail: rustem_ergali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9904-9979>.

Аннотация. Бұл зерттеуде радикалды сополимерлеу әдісі арқылы акрил қышқылы (АҚ) және метилакрилат (МА) негізіндегі ынталандыруға сезімтал гидрогельдер синтезделді. Сондықтан әртүрлі рН мәндерінде гидрогельдердің ісінуіне температураның әсері зерттеліп, олардың сорбциялық қасиеттері талданып қарастырылды. Бұл АҚ-МА сополимер гидрогельдерінің мыс (II) иондарымен комплексті түзілу ерекшеліктері де қарастырылып зерттелді. Гидрогельден мыс иондарының бөлінуін зерттеу үшін әртүрлі мыс концентрациясында [гидрогель/мыс ионы] комплекстері алынды, оның қасиеттері зерттеліп қарастырылды. Осыған байланысты, кешеннен мыс (II) иондарының десорбциясы гидрогельдегі конформациялық өзгерістерді ескере отырып, үш түрлі рН мәндері (рН = 4, 7, 9) толығымен келтірілді. Десорбция жылдамдығы мен амплитудасы қышқыл және сілтілі ортада бейтарап ортамен салыстырғанда жоғары болды, бұл гидрогель көлемінің ұлғаюымен және ерітіндідегі мыс (II) иондарының концентрациясының жоғарылауымен байланысты екені қарастырылып анықталды. Сондықтан әртүрлі рН мәндеріндегі гидрогельдердің ісіну қабілетіне температураның әсері зерттелді. Гидрофобты метил топтарының болуына қарамастан, АҚ-МА сополимерлерінің құрылымы ісіну коэффициентінің (V/V_0) температураның жоғарылауын көрсетті, оның әсіресе сілтілі ортада анықталды. Сонымен қатар қышқылдық және бейтарап ортада карбоксил тобының ионизациясының басылуы мен метилакрилаттан гидрофобты әрекеттесулердің үлесінің жоғарылауына байланысты ішінара шөгу байқалды. Мыс хлоридінің сулы ерітінділеріндегі АҚ-МА негізіндегі гидрогельдердің физика-химиялық әрекеті зерттелді. Сондықтан кептірілген АҚ-МА гидрогельдерін $CuCl_2$ ерітінділеріне орналастыру Cu^{2+} концентрациясының төмендеуіне әкелетіні анықталды, бұл ион алмасу байланысын – поли (акрил қышқылы) протондарды мыс катиондарымен ауыстыруды және ерітіндідегі тұздардың қайта бөлінуін көрсетеді.

Түйін сөздер: акрил қышқылы (АҚ), метилакрилат (МА), жер асты сулары, иондық гидрогельдер, радикалды полимерлену

© Р.К. Рахметуллаева^{1*}, Б. Хавилхайрат¹, Н.Б. Сарова², Г.О. Рвайдарова³,
А.Н. Нурлыбаева⁴, 2025.

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный медицинский университет имени С.Д. Асфендиярова,
Алматы, Казахстан;

³Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений
имени Ж.Ж. Жиёмбаева, Алматы, Казахстан;

⁴Таразский университет имени М.Х. Дулати, кафедра Химии и химической
технологии, Тараз, Казахстан.

*E-mail: raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com

СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Рахметуллаева Райхан Кулымбетовна — кандидат химических наук, доцент факультета Химии и химической технологии Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

E-mail: raikhan.rakhmetullayeva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1002-2046>;

Хавилхайрат Ботакоз — научный сотрудник факультета Химии и химической технологии Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

E-mail: botakoz.1411@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-6829-9477>;

Сарова Нурбану Бараханкызы — кандидат химических наук, доцент Казахского национального медицинского университета имени С.Д. Асфендиярова, Алматы, Казахстан,

E-mail: sarova.n@kaznmu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-7541-2224>;

Рвайдарова Гүлнисам Олакаевна — заведующий лабораторией токсикологии пестицидов, Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений имени Жаскена Жиёмбаева (ТОО «KazRPQRZI имени Жазкен Жиёмбаева, Алматы, Казахстан,

E-mail: gulnisam@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4260-4411>;

Нурлыбаева Айша Нурлыбаевна — кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и химической технологии Таразского университета имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,

E-mail: rustem_ergali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9904-9979>,

Аннотация. В данном исследовании были синтезированы чувствительные к раздражителям гидрогели на основе акриловой кислоты (АК) и метилакрилата (МА) с использованием метода радикальной сополимеризации. Изучено влияние температуры на набухаемость гидрогелей при различных значениях рН, а также проанализированы их сорбционные свойства. Также рассмотрены особенности комплексообразования гидрогелей АК-МА с ионами меди (II). Для изучения высвобождения ионов меди из гидрогеля были получены комплексы [гидрогель/ион меди] при различных концентрациях меди. Изучали десорбцию ионов меди (II) из комплекса при трех различных значениях рН (рН = 4, 7, 9) с учетом конформационных изменений гидрогеля. Скорость и амплитуда десорбции были выше в кислых и щелочных средах по сравнению с нейтральными средами, что, как было установлено, связано с увеличением объема гидрогеля и повышением концентрации ионов меди (II) в растворе. Изучено влияние температуры на набухаемость гидрогелей при различных значениях рН. Несмотря на наличие

гидрофобных метильных групп, структура сополимеров АЦ-МА показала, что коэффициент набухания (V/V_0) увеличивается с ростом температуры, особенно в щелочной среде (рН 9). При этом в кислых и нейтральных средах наблюдается частичная усадка, обусловленная подавлением ионизации карбоксильных групп и увеличением вклада гидрофобных взаимодействий метилакрилата. Исследовано физико-химическое поведение гидрогелей на основе АЦ-МА в водных растворах хлорида меди. Установлено, что помещение высушенных гидрогелей АЦ-МА в растворы CuCl_2 приводит к снижению концентрации Cu^+ , что свидетельствует об ионообменном связывании -замещении протонов полиакриловой кислоты катионами меди и перераспределении солей в растворе.

Ключевые слова: акриловая кислота (АК), метилакрилат (МА), грунтовые воды, ионные гидрогели, радикальная полимеризация

Introduction. Transition metal ion compounds are common in natural waters. For example, the primary sources of copper ions in natural waters are wastewater from chemical and metallurgical industries, mine water, aldehyde reagents for algae control, etc. The purification of copper ions from water, industrial waters, and solutions contaminated with copper ions, or the separation of copper ions, has been considered for a long time (Safronov et al, 2012; Azhkeyeva et al, 2018; Wang et al, 2012; Azhkeyeva et al, 2012; Yermukhambetova et al, 2011).

The removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions of acrylic acid starch hydrogel /montmorillonite cross-linked nanocomposite (AASH/MMT) was investigated in the work of Gamze Güçle and colleagues (Mohammad et al, 2011). The article considers the influence of various factors on the removal of heavy metal ions, such as solvent treatment time, initial pH of the solvent, initial concentration of metal ions, and the amount of MMT. It was found that pH = 4 is optimal for the removal of metal ions from the solution. In a research work by Farhad Narimani and his colleagues, superabsorbent hydrogels based on acrylic acid tetrasulfonate-co-acryloyl tetrasodium thiocalix-(4) arenes were synthesized by polymerization in a dextrin-seeded solution (Gamze et al, 2010). The synthesized hydrogels were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, TGA, DMTA, and rheometric methods. The removal of metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Hg^{2+} from the gels was studied by atomic adsorption. It was found that the adsorption capacity of metal ions decreases in the series $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$. It was shown that the hydrogels are restored after being freed from heavy metal ions, and that repeated use for about 5 hours leads to a loss of less than 7% of their adsorption capacity (Azhkeyeva et al, 2018). In this work, to solve the above problem, new hydrogels based on acrylic acid (AA) and methyl acrylate (MA) were synthesized, and their complexes with copper ions were studied.

Materials and methods.

Acrylic acid (AA) with a molecular weight of 72.06266 g/mol (Sigma-Aldrich GmbH, Germany, 98%) was used without further purification.

Methyl acrylate (MA) (Sigma-Aldrich Co, USA, 98%) was used without further purification.

Ammonium persulfate (Affymetrix, China, 99%) was used without further purification.

The product N, N'-methylenebisacrylamide (Sigma-Aldrich Co, USA, 99%) was used without further purification.

Copper chloride (Sigma-Aldrich Co., USA, chemically pure) was used without further purification.

Synthesis of a hydrogel based on acrylic acid and methyl acrylate. Copolymers based on acrylic acid (AA) and methyl acrylate (MA) were obtained by radical polymerization with material initiation. The synthesis was carried out in alcohol-water solutions in molybdenum glass ampoules at a temperature of 60°C. The reaction mixture in the ampoule was purged with argon for 10–15 min to remove oxygen that decomposed over time. Ammonium persulfate was used as an initiator, and N, N'-methylenebisacrylamide as a binding agent. The synthesis was carried out in a water thermostat. The resulting hydrogels were divided into several parts and washed with distilled water for 2 weeks to remove the monomer.

The pH of the solutions was determined using a digital ion meter "781 pH/Ion Meter" ("Metrohm", Switzerland) at a temperature of 20°C. The pH level was adjusted by adding small amounts of 0.1 M hydrochloric acid and sodium hydroxide.

When carrying out complexation reactions with heavy metals under specified conditions, uniformly swollen hydrogels in the form of tablets were placed in the corresponding copper solutions at a constant temperature of 20°C. The complexation process was determined by the change in the volume of hydrogels over time. The complexation process was carried out in a UV spectrophotometer at a wavelength of 220 nm ("Specord 200 Plus", Germany).

The change in the relative volume of hydrogels was estimated using a B-630 catheterometer (Russia), depending on various values of pH of the medium and temperature, using the relative volume $F = V/V_0$, where V_0 is the volume of the sample during the synthesis, and V is the volume of the sample in the state of equilibrium swelling. The equilibrium degree of swelling of polymer hydrogels was determined by the formula:

$$a = (m - m_0)/m_0 \quad (1)$$

Where: m is the equilibrium swelling mass of the polymer hydrogel, m_0 is the mass of the dry sample.

The mass of the dry sample was determined after it was dried in a vacuum oven until a constant weight was achieved.

The degree of swelling was determined by conducting several series of experiments and taking their average value.

To study the effect of changing the pH of the polymer in the environment and the impact of temperature, a hydrogel sample in the form of a tablet with uniform swelling was placed in special cells. When studying thermally induced collapse, uniformly swollen polymers were placed in cylindrical cells with a diameter of 7 mm and a height of 5-6 mm, containing heat-stabilizing water. The hydrogel in each ratio had a different pH (4,

7; 9), and the temperature was changed discretely in 5°C increments. Each temperature was maintained for 30 minutes until a stable degree of swelling was achieved. The degree of swelling of the hydrogel was determined using a B-630 catheterometer and was estimated by the ratio V/V_0 , where V is the equilibrium swelling volume of the sample under given conditions, and V_0 is the volume of the hydrogel sample during the synthesis process (Gamze et al, 2010).

Results and discussion. In the work, water-swellaible copolymers based on acrylic acid and methyl acrylate were synthesized by the method of direct radical copolymerization. It was observed that the yield of the copolymer increased with the increase in the content of acrylic acid in the initial monomer mixture (IMB) (Table 1). The increase in the degree of swelling (α value) in water and alcohol for hydrogels based on AA-MA is explained by the rise in the percentage of the ionogenic component AC in the initial monomer mixture and the ionization of the carboxyl groups of AA.

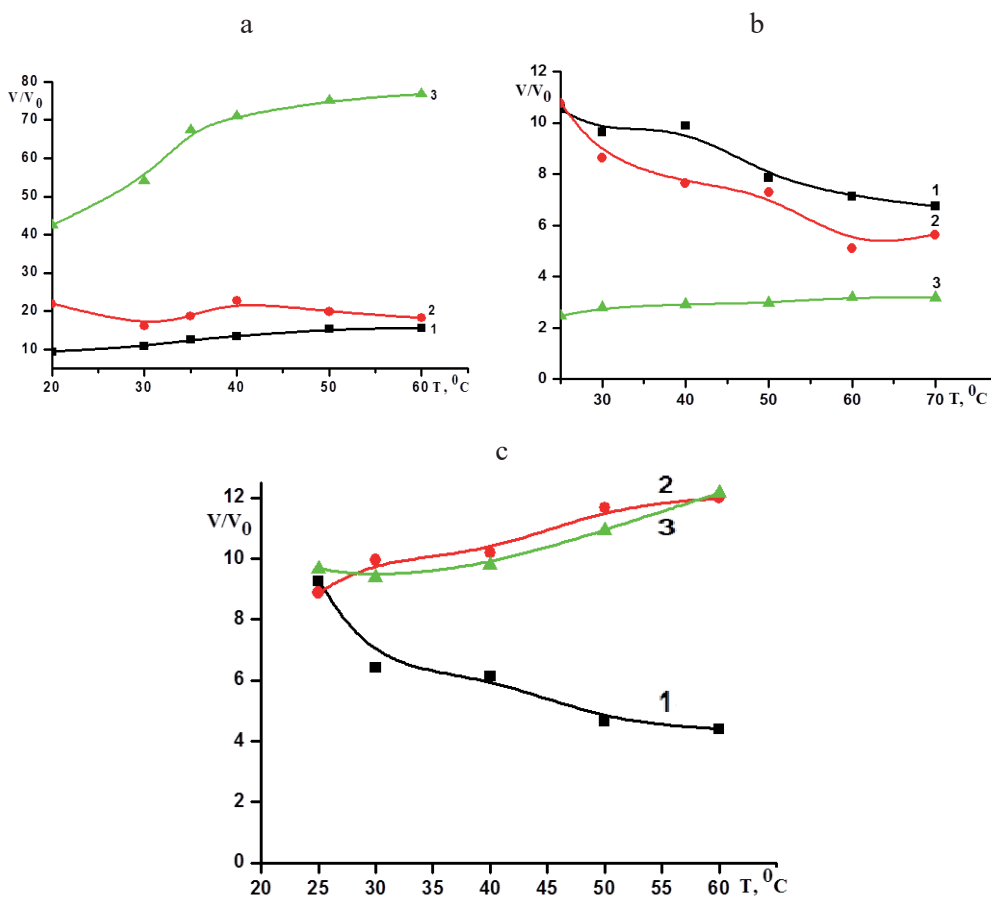
Table 1. Gel-sol fraction of AA-MA copolymers

IMB [AA]:[MA], мол.%	Gel fraction, %	α_{water} , g/g	α_{alcohol} , g/g
50:50	58,3	219,75	177,13
80:20	64,2	248,05	180,25
90:10	83,5	280,89	254,30

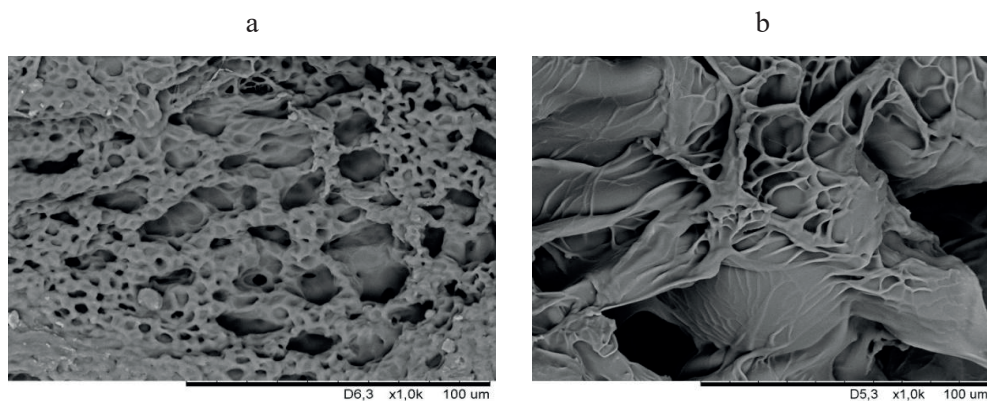
Figure 1 shows the effect of temperature on the swelling capacity of the hydrogel. As can be seen from Figure 1a, despite the presence of hydrophobic groups in the structural network of the AA-MA copolymers (50 mol.% in the initial monomer mixture), the relative volume swelling capacity V/V_0 – increases with increasing temperature. This is more pronounced in an alkaline medium than in other media. This leads to additional swelling due to the ionization of carboxyl groups in the copolymer. The results obtained can be interpreted in terms of the Frenkel diffusion method. In this case, the swelling capacity of the hydrogel is determined by the thermal motion of opposite ions in the surface layer of the hydrogel at the hydrogel-solution interface of the double electric layer. After all, such a layer, on the one hand, affects the mobile ions, preventing them from leaving the volume, and on the other hand, involves the uncompensated group in the surface layer of the lattice, stretching it. The force arising here makes its "ionic" contribution to the swelling pressure. From this point of view, it is clear that an increase in the solution temperature leads to an increase in the volume of the polyelectrolyte gel, which we observed in practice (Figure 1a). When studying the effect of temperature on the swelling of the hydrogel, we observe a partial narrowing of curves 2 and 3 in Figure 1a in acidic and neutral media. This is explained by the suppression of the ionization of carboxyl groups and an increase in the hydrophobicity of the methyl groups of methyl acrylate.

With increasing MA content in the initial monomer mixture (MA, 20 mol.%), the hydrogel shrinks in acidic and neutral media (Fig. 1b, curves 1-2). In the case of transparent shielding of the double electric layer, the presence of a specific concentration of salt, the thermally induced effect associated with an increase in the hydrophobic

ratio and an increase in the layer thickness compensate each other. The gel does not change its volume in a wide range of temperatures (Fig. 1b). With an increase in the molar ratio of acrylic acid in the initial monomer mixture (AA, 90 mol.%), the hydrogel swells with increasing temperature in alkaline and neutral media, despite the partial suppression of ionic effects at pH = 7 (Fig. 1b, curves 2-3), which indicates sensitivity to pH. Hydrophobic interactions that promote gel shrinkage are enhanced with increasing temperature. In the case of pronounced shielding of the double electrical layer, due to an increase in the hydrophobic coefficient in an acidic environment and an increase in the thickness of this layer, the gel shrinks significantly (Fig. 1b, curve 1).



IMB [AA-MA] = 50-50 (a); 80-20 (b); 90-10 (c) mol.%; pH = 4(1); 7(2); 9(3).
Figure 1 - Dependence of swelling of copolymer hydrogels on temperature in environments with different pH.



IMB [AA-MA] = 80-20 (a); 90-10 (b) mol.%.
Figure 2 - Scanning electron micrograph of the hydrogel.

To characterize the surface and cross-sectional structure of the synthesized hydrogels, the surface morphology of the network was examined by scanning electron microscope (SEM) (Fig. 2). As can be seen from the figures, it was found that with the increase of MA percentage in the copolymer, the connectivity of the network increased. The former has a uniform layered structure (Fig. 2a), and the latter has interconnected layers (Fig. 2b), that is, it contains many interlinked voids. The capillary channels, which facilitate the entry of water molecules into the hydrogel network, are clearly visible in the figures. In BMC, we can see that the network with 90 mol% MA percentage has a large number of medium-sized voids compared with the hydrogels with 80 mol% MA percentage. The hydrogel with high MA content shows a small number of interconnected voids, and the folded structure is blocked in many places (Gamze et al, 2010).

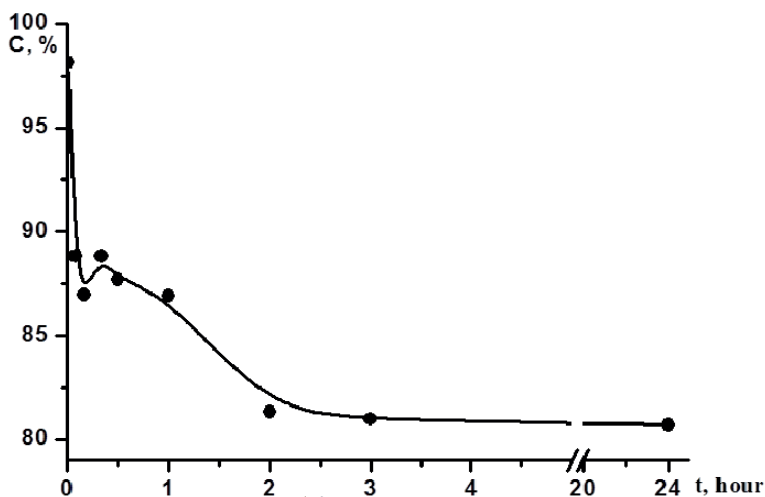
The paper presents a study of the chemical structure of the hydrogel using FTIR spectroscopy. The peak at 1734 cm^{-1} in the obtained spectra indicates the presence of a carboxyl group and proves that the hydrogel based on AA-MA = 90-10 mol.% contains AA. Chemical binding of metal complexes with polymers enables the formation of insoluble analog structures, increasing activity and selectivity due to the peculiarities of the oxidation process's mechanism and action. [8; 9] - the relationship of copolymers based on linear transition metals copper and nickel with hydroxyethyl acrylate (HEA), butyl methacrylate (BMA) and acrylic acid (AA) (HEA-BMA-AA) and BMA-AA) was studied. It was proven that complexation with water-soluble (co)polymers containing acidic functional groups in their structure with copper ions can be used to regulate thermosensitive properties effectively.

The complexing properties of AA-MA copolymer hydrogels with copper ions (Cu^{2+}) in various concentrations were investigated in the work. Complexation of AA-MA stimulus-sensitive hydrogels with copper ions was studied under conditions of changing the external environment (pH, temperature, and initial concentration of physiological solution). The change in metal ion concentration in the solution is shown in Figure 3. As shown in Figure 3, it takes 10-14 hours to achieve the equilibrium volume of the gel, and the sorption of Cu^{2+} ions in the solution ceases to change 2 hours after the start.

The inconsistency in the change in the kinetics of Cu^{2+} is explained by the peculiarities of the complexation mechanism in the stimulus-sensitive hydrogel–transition metal salt solution system. Initially, a thin layer of a metal-polymer complex with a high concentration of metal ions forms on the surface of the hydrogel, which gradually thickens. In contrast, the inner layer is now free of metal ions. Over time, metal ions enter the sample, resulting in the uniform distribution of metal ions throughout the polymer hydrogel's volume. Comparing the kinetic curves of metal ion sorption by stimuli-sensitive hydrogels and the change in sample volume, we can conclude that there are two stages in this process. The first stage corresponds to the initial section of the kinetic curve, where the concentration of metal ions decreases rapidly over time. At the second stage, the concentration of metal ions in the solution changes insignificantly.

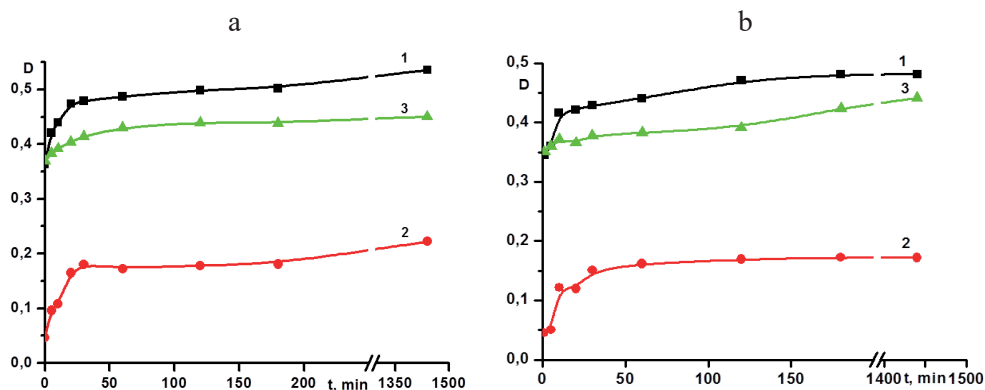
Initially, a thin layer of metal-polymer complex with a high concentration of metal ions is formed on the surface of the hydrogel, which gradually thickens. In contrast, the inner layer is now free of metal ions. Over time, metal ions enter the sample, resulting in the uniform distribution of metal ions throughout the polymer hydrogel's volume. Comparing the kinetic curves of metal ion sorption by stimuli-sensitive hydrogels and the change in sample volume, we can conclude that this process has two stages. The first stage corresponds to the initial section of the kinetic curve, where the concentration of metal ions rapidly decreases with time. In the second stage, the concentration of metal ions in the solution changes insignificantly (Farhad et al, 2010).

To release copper ions from the hydrogel, a [hydrogel/copper ion] complex was prepared at different copper concentrations in the polymer. Taking into account the desorption of copper (II) ions in the complex structure, the conformational movement of the stimulus-sensitive hydrogel based on AA-MA was carried out in three different pH environments ($\text{pH} = 4.7.9$). The rate and amplitude of desorption in acidic and alkaline environments are higher than in neutral ones, which is due to the increase in the hydrogel volume and the growth of the concentration of copper (II) ions in the solution (Figure 4a, curves 1, 2). The change in the kinetic curve during desorption is exponential. The dependence of $[\text{Cu}^{2+}]$ on time has an inverse exponential form, taking into account the logarithmic value of the ordinate. A smooth change in $[\text{Cu}^{2+}]$ and V/V_0 over time indicates a relationship between the swelling process and the release of metal ions from the sample volume. An increase in the desorption rate in an acidic environment is explained by the suppression of carboxyl group ionization and the disruption of the resulting polycomplex due to electrostatic interactions. Figure 4b shows the results of desorption in environments with different pH. As can be seen from the figure, the release of copper ions in a neutral environment is slower than in other environments.



IMB [AA-MA] = 90-10 mol. %; $[Cu^{2+}] = 2.68 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

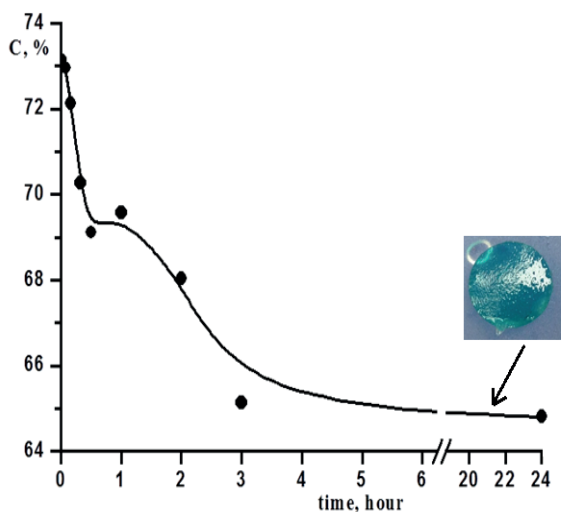
Figure 3 - Adsorption of copper ions by hydrogels based on AA-MA



IMB [AA-MA] = 90-10 mol. %; $[Cu^{2+}] = 2.68 \cdot 10^{-2}$ (a); $1.34 \cdot 10^{-2}$ (b) mol/l; pH = 4(1); 7(2); 9 (3).

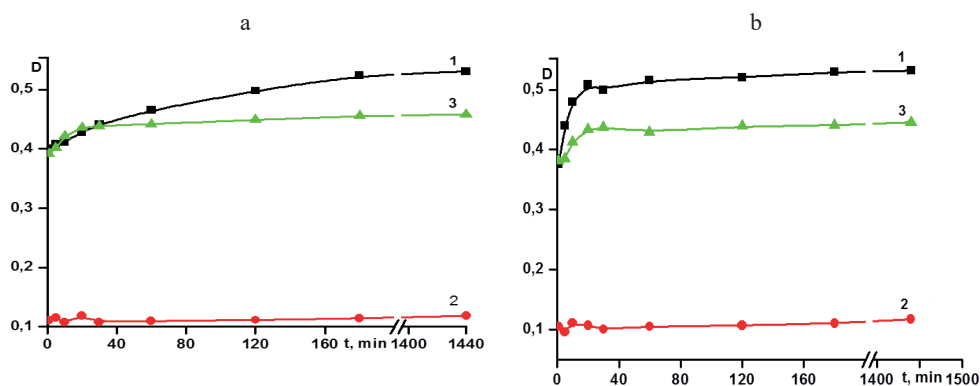
Figure 4 - Desorption of Cu^{2+} ions based on AA-MA

The work also shows that the sorption of copper ions in the initial monomer mixture has an AA content of 80 mol. % were studied for copolymers containing. As can be seen from Figure 5, the change in Cu^{2+} ions ($[Cu^{2+}] = 1/34 \cdot 10^{-2}$ mol/l) in the solution ceased to change after 3 hours. In fact, it would take 10–14 hours to achieve the equilibrium volume of the gel, which we explain by the discrepancy in the change in the Cu^{2+} kinetics and the features of the complexation mechanism in the stimulus-sensitive hydrogel–transition metal salt solution system. Initially, a thin layer of metal complex-polymer with a high concentration of metal ions is formed on the surface of the hydrogel, which leads to a gradual shrinkage of the hydrogel surface, which in turn ensures free penetration of metal ions into the gel (Abdykalykova et al, 2012; Yakiyayeva et al, 2013; Zhang et al, 2021; Dong et al, 2021).



IMB [AA-MA] = 80-20 mol. %; $[Cu^{2+}] = 1.34 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Figure 5 - Adsorption of Cu^{2+} ions based on AA-MA



IMB [AA-MA] = 80-20 mol. %; $[Cu^{2+}] = 2.68 \cdot 10^{-2}$ (a); $1.34 \cdot 10^{-2}$ (b) mol/l; pH = 4(1); 7(2); 9 (3).

Figure 6 - Desorption of Cu^{2+} ions based on AA-MA

Over time, the reaction spreads inside the sample, resulting in a uniform distribution of metal ions throughout the volume of the polymer hydrogel. Comparing the kinetic curves of metal ion sorption by stimuli-sensitive hydrogels and the change in sample volume, we can conclude that this process has two stages. The first stage corresponds to the initial section of the kinetic curve, where the concentration of metal ions rapidly decreases with time. In the second stage, the concentration of metal ions in the solution changes insignificantly. This is clearly seen in Figure 5. To release copper ions from the hydrogel, a [hydrogel/copper ion] complex was prepared at different copper concentrations in the polymer. Desorption of copper (II) ions from the complex structure and conformational movement of the stimulus-sensitive hydrogel based on AA-MA were carried out in three different pH environments (pH = 4.7.9). The desorption rate

and amplitude were higher in acidic and alkaline media than in neutral ones, which was accompanied by an increase in the hydrogel volume and an increase in the concentration of copper(II) ions in the solution (Figure 6). The change in the kinetic curve during desorption is exponential. The dependence of $[\text{Cu}^{2+}]$ on time has an inverse exponential form, taking into account the logarithmic value of the ordinate. The smooth change in $[\text{Cu}^{2+}]$ and V/V_0 over time indicates a relationship between the swelling process and the release of metal ions from the sample volume. The increase in the desorption rate in an acidic medium is explained by the suppression of the ionization of carboxyl groups and the destruction of the resulting polycomplex based on electrostatics (Gokmen et al, 2021; Zhang et al, 2022; Singh et al, 2024).

Conclusion.

In this work, stimuli-responsive hydrogels based on acrylic acid (AA) and methyl acrylate (MA) were synthesized using the radical copolymerization method. The studies have shown that with an increase in the AA content and a decrease in the MA content in the initial monomer mixture, the yield of the copolymer increased (from 58.3% at 50:50 to 83.5% at 90:10) and the swelling degree became higher. The effect of temperature on the swelling ability of the hydrogels at different pH values was studied. Despite the presence of hydrophobic methyl groups, the structure of the AA-MA copolymers showed that the swelling coefficient (V/V_0) increased with temperature, especially in alkaline medium (pH 9). At the same time, partial shrinkage was observed in acidic and neutral media due to the suppression of carboxyl group ionization and the increased contribution of hydrophobic interactions from methyl acrylate.

The physicochemical behavior of AA-MA-based hydrogels in aqueous copper chloride solutions was investigated. It was found that placing dried AA-MA hydrogels in CuCl_2 solutions resulted in a decrease in Cu^{2+} concentration, indicating ion-exchange binding - the replacement of poly (acrylic acid) protons by copper cations and the redistribution of salts in the solution.

References

- A.P. Safronov, I.A. Kamalov, T.F. Shklyar, O.A. Dinislamova, F.A. Blyakhman (2012) Activity of counterions in hydrogels based on poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid): Potentiometric measurements. *Polymer Science Series A*. — Vol.54. — №11. — P. 909–919. DOI: 10.1134/S0965545X12090088 (in Eng.)
- Azhkeyeva A.N., Rakhmetullayeva R., Yeligbayeva G.Zh., Shaikhutdynov Ye.M., Abutalip M. (2018) Complexation of new linear copolymers based on ethyl acrylate. *International Journal of Biology and Chemistry*. — Vol.11, № 1, Almaty. — P. 163-168. DOI: <https://doi.org/10.26577/ijbch-2018-1-300> (in Eng.)
- Y. Wang, Z.C. Yuan D.J. Chen. (2012). Thermo- and pH-sensitive behavior of hydrogels based on oligo (ethylene glycol) methacrylates and acrylic acid. *Journal of Materials Science*. — Vol.47. — P. 1280–1288. DOI: 10.1007/s10853-011-5901-1 (in Eng.)
- Azhkeyeva A.N., Rakhmetullayeva R., Yeligbayeva G.Zh., Shaikhutdynov Ye.M., Abutalip M. (2012) Thermo- and pH-sensitive behavior of hydrogels based on oligo (ethylene glycol) methacrylates and acrylic acid. *Journal of Materials Science*. — Vol.47. — P. 1280–1288. (in Eng.)
- Yermukhambetova B.B., Guven O., Mun E., Mangazbaeva R.A., Dergunov M.A. (2011) Hysteresis phenomena in aqueous solutions of diphilic polymers. Abstracts of 8 th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies. —№11. —Thessaloniki. — P. 319. (in Eng.)
- Mohammad M. Fares, Yahya R. Tahbou, Samar T. Khatatbeh, Yousef M. Abul-Haija. (2011) Eco-

Friendly, Vascular Shape and Interpenetrating Poly (Acrylic Acid) Grafted Pectin Hydrogels; Biosorption and Desorption Investigations. *Journal of Polymers and the Environment*. — Vol.19. — P. 431-439. DOI: 10.1007/s10924-011-0296-2 (in Eng.)

Gamze Güçl, Ebru Al, Serkan Emik, Tülin B. İyim, Saadet Özgümüş, Mustafa Özyürek. (2010) Removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels. *Polymer Bulletin*. – August, — Vol.65. — P.333–346. DOI: 10.1007/s00289-009-0217-x (in Eng.)

Narimani F., Lakouraj M.M. (2016) Poly (acrylic acid-co-acryloyl tetrasodium thiacalix [4] arene tetrasulfonate) grafted dextrin: new supper metal ion adsorbing hydrogels *Journal of Polymer Research*, №3. — March. DOI 10.1007/s10965-016-0956-y (in Eng.)

Abdykalykova R.A., Toktabayeva A.K., Yermagambetova M.R. Shaikhutdionv E.M., Rakhmetullayeva R.K. (2012) Complex formation of copolymers based on acrylic acid with ions of transitional metals (Cu^{2+} , Ni^{2+}) and their stimuli sensitive properties . 1st USM – KAZNU International Conference on: "Challenges of teaching and chemistry research in institutions of higher learning", 11 – 13th July, Penang, Malaysia. — P.50 (in Eng.)

Yakiyayeva M.A., Rakhmetullaeva R.K., Toktabayeva A.K. (2013) Complexation and stimuli-sensitive properties of acrylic acid's copolymers transition metal with ions (Cu^{2+} , Ni^{2+}) *Proceedings of the International Scientific and Practical Conference "The Strategies of Modern Science Development"*. — Yelm (WA, USA), — P. 7-12 (in Eng.)

Zhang K., Luo X., Yang L., Chang Z., & Luo S. (2021) Progress toward Hydrogels in Removing Heavy Metals from Water: Problems and Solutions-A Review. *ACS ES&T Water*, 1(5). — P. 1098–1116. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00001> (in Eng.)

Dong L., Shan C., Liu Y., Sun H., Yao B., Gong G., Jin X., & Wang S. (2022) Characterization and Mechanistic Study of Heavy Metal Adsorption by Facile Synthesized Magnetic Xanthate-Modified Chitosan/Polyacrylic Acid Hydrogels. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(17). — P. 11123. <https://doi.org/10.3390/ijerph191711123> (in Eng.)

Gokmen F.O., Yaman E., & Temel S. (2021) Eco-friendly polyacrylic acid based porous hydrogel for heavy metal ions adsorption: Characterization, adsorption behavior, thermodynamic and reusability studies. *Microchemical Journal*, 168. — P. 106357. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106357> (in Eng.)

Zhang H. (2022) Cu(II) Adsorption from Aqueous Solution onto Poly(Acrylic Acid/Chestnut Shell Pigment) Hydrogel. *Water*, 14(21). — P. 3500. <https://doi.org/10.3390/w14213500> (in Eng.)

Singh, K.K., et al. (2024). Radiation grafted polyacrylic acid–polyurethane foam (PAA-g-PUf) for efficient toxic metal removal from aqueous waste: a sustainable approach to waste management. *Polymer Bulletin*. <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05340-8> (in Eng.)

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.313>

МРПТИ 61.33.01

УДК 669.184.281

© A.N. Sabitova, Zh.S. Kassymova*, R.E. Mukiyanova,
B.B. Bayahmetova, N.N. Nurgaliev, 2025.

Shakarim University, Semey, Kazakhstan.

E-mail: kasymova-z@mail.ru

INVESTIGATION OF THE EFFECTIVENESS OF METALLURGICAL SLAGS IN FERTILIZER PRODUCTION

Sabitova Alfira Nurzhankyzy — PhD, Head of the Department of Chemistry and Ecology of Research School of Physical and Chemical Sciences, Shakarim University, Semey, Kazakhstan,

E-mail: alfa-1983@mail.ru, ORCID ID: <http://orsid.org/0000-0002-0002-7998>;

Kassymova Zhanar Sailaubekovna — Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Ecology of Research School of Physical and Chemical Sciences, Shakarim University, Semey, Kazakhstan,

E-mail: kasymova-z@mail.ru, ORCID ID: <http://orsid.org/0000-0002-4971-6638>;

Mukiyanova Rystay Yrgazyevna — PhD student of the Department of Chemistry and Ecology, Shakarim University, Semey, Kazakhstan,

E-mail: n_125r@mail.ru, ORCID ID: <http://orsid.org/0009-0007-7980-7921>;

Bayakhmetova Bulbul Bayakhmetovna — Candidate of Chemical Sciences, Senior lecturer of the Department of Chemistry and Ecology of Research School of Physical and Chemical Sciences, Shakarim University, Semey, Kazakhstan,

E-mail: bulbul.bayahmetova@mail.ru, ORCID ID: <http://orsid.org/0000-0002-5663-5107>;

Nurgaliyev Nurzhan Nurlybekuly — PhD, Associate Professor of the Department of Chemistry and Ecology of Research School of Physical and Chemical Sciences, Shakarim University, Semey, Kazakhstan,

E-mail: n.nurgaliyev@shakarim.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1216-7150>.

Abstract: This paper discusses the methods of using metallurgical slags in agriculture as fertilizers. The problem of slag accumulation in landfills is urgent, as they negatively affect the environment. The article analyzes ways of slag disposal, which help to avoid environmental risks, and can be used in the agricultural sector to improve soil quality and increase yields. Metallurgical slags contain macro- and microelements calcium, magnesium, zinc, copper, iron, manganese and others, which are necessary for normal plant growth. Increasing their content in the soil helps to improve the soil structure, increase the nutrient content in plants, which provides humans with additional sources of trace elements through agricultural products. The chemical composition of researched metallurgical slags is analyzed by mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Studies show that slags contain: potassium - 1.06%, calcium - 9.38%, iron - 2.56%, magnesium - 1.78%, copper - 0.51%, zinc - 0.44%,

manganese - 0.44%, barium - 1.33%. There is also a low content of dangerous elements arsenic and lead, which require control when using slags in agriculture. The use of slags reduce the area of their disposal, preventing contamination of soil and reservoirs. The results of the study emphasize the importance of further scientific developments in the field of metallurgical waste recycling for the sustainable development of agriculture and environmental protection.

Key words: Metallurgical slags, fertilizers, agriculture, heavy metals, trace elements, sustainable development

© А.Н. Сабитова, Ж.С. Касымова*, Р.Е. Мукиянова, Б.Б. Баяхметова,
Н.Н. Нурғалиев, 2025.

Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан.

E-mail: kasymova-z@mail.ru

ТЫҢАЙТҚЫШТАР ӨНДІРІСІНДЕГІ МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ШЛАКТАРДЫҢ ТИІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Сабитова Альфира Нуржанқызы — PhD, Физика және химия ғылымдары зерттеу мектебінің Химия және экология кафедрасының меңгерушісі, Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан,
E-mail: alfa-1983@mail.ru, ORCID ID: <http://orsid.org/0000-0002-0002-7998>;

Касымова Жанар Сайлаубековна — биология ғылымдарының кандидаты, Физика және химия ғылымдары зерттеу мектебінің Химия және экология кафедрасының доценті, Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан,

E-mail: kasymova-z@mail.ru, ORCID ID: <http://orsid.org/0000-0002-4971-6638>;

Мукиянова Рыстай Ергазыевна — Физика және химия ғылымдары зерттеу мектебінің Химия және экология кафедрасының докторанты, Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан,
E-mail: n_125r@mail.ru, ORCID ID: <http://orsid.org/0009-0007-7980-7921>;

Баяхметова Булбул Баяхметовна — химия ғылымдарының кандидаты, Физика және химия ғылымдары зерттеу мектебінің Химия және экология кафедрасының аға оқытушысы, Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан,

E-mail: bulbul.bayahmetova@mail.ru, ORCID ID: <http://orsid.org/0000-0002-5663-5107>;

Нурғалиев Нұржан Нұрлыбекұлы — PhD, Физика және химия ғылымдары зерттеу мектебінің Химия және экология кафедрасының қауымдастырылған профессоры, Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан,

E-mail: n.nurgaliyev@shakarim.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1216-7150>.

Аннотация. Бұл жұмыста металлургиялық шлактарды ауыл шаруашылығында тыңайтқыш ретінде қолдану әдістері қарастырылады. Шлактардың полигондарда жиналуы өзекті мәселе болып табылады, себебі олар қоршаған ортаға кері әсерін тигізеді. Мақалада шлактарды жоюдың ықтимал әдістері талданып, олардың экологиялық қауіптерін алдын алуға ғана емес, сонымен қатар ауыл шаруашылығы саласында топырақтың сапасын жақсартуға және өнімділікті арттыру үшін пайдалануға болатыны көрсетілген. Металлургиялық шлактардың құрамында өсімдіктердің қалыпты өсуіне қажетті макро және микроэлементтер, атап айтқанда кальций, магний, мырыш, мыс, темір, марганец және басқа да элементтер бар. Бұл элементтердің топырақтағы мөлшерінің артуы оның құрылымын жақсартып, өсімдіктердегі құрамында қоректік заттардың мөлшерін көбейтеді,

ал бұл өз кезегінде ауыл шаруашылығы өнімдері арқылы адам ағзасына қажетті микроэлементтердің қосымша көзі бола алады. Бұл жұмыста металлургиялық шлактардың химиялық құрамы индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрия және атом-эмиссиялық спектрометрия әдістерімен талданды. Зерттеу нәтижелері бойынша шлактардың құрамында калий - 1,06%, кальций - 9,38%, темір - 2,56%, магний - 1,78%, мыс - 0,51%, мырыш - 0,44%, марганец - 0,44%, барий - 1,33%, натрий - 1,07% мөлшерінде кездесетіні анықталды. Сонымен қатар, шлактардың құрамында мышьяк пен қорғасын сияқты улы элементтердің төмен мөлшері анықталып, оларды ауыл шаруашылығында қолданғанда бақылау қажеттігі атап өтілді. Шлактарды қолдану оларды орналастыруға кететін жер аланын азайтып, топырақ пен су көздерінің ластануын болдырмауға мүмкіндік береді. Зерттеу нәтижелері металлургиялық қалдықтарды қайта өңдеу бойынша ғылыми ізденістерді жалғастыруды ауыл шаруашылығының тұрақты дамуы мен қоршаған ортаны қорғау үшін маңыздылығын көрсетеді.

Түйін сөздер: металлургиялық қождар, тыңайтқыштар, ауыл шаруашылығы, ауыр металдар, микроэлементтер, тұрақты даму

© А.Н. Сабитова, Ж.С. Касымова*, Р.Е. Мукиянова, Б.Б. Баяхметова,
Н.Н. Нурғалиев, 2025.

Шәкәрім университет, Семей, Қазақстан.

E-mail: kasymova-z@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ УДОБРЕНИЙ

Сабитова Альфира Нуржанқызы — PhD, заведующий кафедрой химии и экологии Исследовательской школы физических и химических наук, Шәкәрім университет, Семей, Қазақстан, E-mail: alfa-1983@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0002-7998>;

Касымова Жанар Сайлаубековна — кандидат биологических наук, доцент кафедры химии и экологии Исследовательской школы физических и химических наук, Шәкәрім университет, Семей, Қазақстан,

E-mail: kasymova-z@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4971-6638>;

Мукиянова Рыстай Ергазыевна — докторант кафедры химии и экологии Исследовательской школы физических и химических наук, Шәкәрім университет, Семей, Қазақстан,

E-mail: n_125r@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0009-0007-7980-7921>;

Баяхметова Булбул Баяхметовна — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии и экологии Исследовательской школы физических и химических наук, Шәкәрім университет, Семей, Қазақстан,

E-mail: bulbul.bayahmetova@mail.ru, ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5663-5107>;

Нурғалиев Нуржан Нурлыбекович — PhD, ассоциированный профессор химии и экологии Исследовательской школы физических и химических наук, Шәкәрім университет, Семей, Қазақстан, E-mail: n.nurgaliyev@shakarim.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1216-7150>.

Аннотация: В данной работе рассматриваются методы применения металлургических шлаков в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Проблема накопления шлаков на полигонах является актуальной, поскольку они негативно влияют на окружающую среду. В статье проанализированы возможные способы

утилизации шлаков, которые не только помогают избежать экологических рисков, но и могут быть использованы в аграрном секторе для улучшения качества почвы и повышения урожайности. Metallургические шлаки содержат в своем составе макро- и микроэлементы, такие как кальций, магний, цинк, медь, железо, марганец и другие, которые необходимы для нормального роста растений. Увеличение их содержания в почве способствует улучшению структуры почвы, а также повышению содержания питательных веществ в растениях, что, в свою очередь, обеспечивает человека дополнительными источниками микроэлементов через продукцию сельского хозяйства. В данной работе проведен анализ химического состава металлургических шлаков методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Исследования показывают, что шлаки содержат: калий - 1,06%, кальций - 9,38%, железо - 2,56%, магний - 1,78%, медь - 0,51%, цинк - 0,44%, марганец - 0,44%, барий - 1,33%. Также обнаружено небольшое содержание токсичных элементов, таких как мышьяк и свинец, которые требуют контроля при использовании шлаков в сельском хозяйстве. Использование шлаков поможет сократить площади их утилизации, предотвращая возможное загрязнение почвы и водоемов. Результаты исследования подчеркивают важность дальнейших научных разработок в области переработки металлургических отходов для устойчивого развития сельского хозяйства и защиты окружающей среды.

Ключевые слова: Metallургические шлаки, удобрения, сельское хозяйство, тяжелые металлы, микроэлементы, устойчивое развитие

Работа проведена при финансовой помощи Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, грант BR24993178 «Разработка инновационной технологии переработки вторичных ресурсов – отходов металлургических производств, побочных продуктов нефтепереработки и нефтедобычи».

Введение. Минеральные руды являются одним из основных факторов экономической стабильности химического производства, но химическая переработка минерального сырья включает образование различных отходов, такие как шлаки, пыль или осадки. На металлургическую промышленность приходится наибольшая часть значимых объемов отходов (Ilu tiu-Varvara et al., 2022), среди которых с точки зрения влияния на человека и окружающую среду шлаки свинцового производства представляют особую опасность (Ровин и Григорьев, 2018). Рассчитано, что при получении одной тонны металлического свинца образуется 100-350 кг шлака (Maria Criado et al., 2017). Согласно последним данным International Lead and Zinc Study Group, мировое производство рафинированного свинца составляет 12,856 млн тонн и свинца в концентратах - 4,55 млн т. В том числе, в Республике Казахстан в 2023 году получено 262,3 тыс. тонн металлического свинца.

Краткий обзор литературы по использованию шлаков в сельском хозяйстве. Шлаки являются неизбежными побочными продуктами высокотемператур-

ной переработки металлических руд. Шлак образуется во время плавки, конверсии и других возможных дополнительных стадий рафинирования. Химический состав и физико-химические свойства этого вида отхода могут сильно различаться, так как они содержат флюсы, оксиды металлов (в том числе оксиды тяжелых металлов), примеси металлических руд, а также побочные продукты сжигания угля, кокса или другого топлива. Физико-химическая переработка шлаков позволит решить проблему сырьевого кризиса за счет использования ценных компонентов в своем составе. Исследования по применению шлаков приведены в таблице 1.

Таблица 1. Применение шлаков металлургического производства

Объект исследования	Основной химический состав	Сфера применения	Продукт переработки	Источник исследования
Сталеплавильные шлаки	CaO, SiO ₂ , MgO, Fe, MnO	Металлургия	Mg, Zn и Cu	(Hocheng et al., 2014)
			Нейтрализующий агент при биовыщелачивании металлов	(Gahan et al., 2009)
		Строительные материалы	Заменитель природного песка в строительных смесях	(Dai et al., 2021)
			Компонент дорожного покрытия	(Baricova et al., 2011)
			Стеклокерамика	(Deng et al., 2020)
		Земледелие	Силикатное удобрение	(Ning et al., 2016)
Удобрение с контролируемым высвобождением	(Annunziata et al., 2014)			
Свинцовые шлаки	Cu, Zn, Fe	Земледелие	Удобрение	(Mikula et al., 2022)
Медные шлаки	Cu, Zn, SiO ₂ , FeO, Fe ₃ O ₄ , CaO, Al ₂ O ₃ , MgO	Строительные материалы	Высокопроизводительный бетон	(Singh et al., 2024)
Титановые хвосты	SiO ₂ , CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , TiO ₂		Стеклокерамические пенопласты	(Xi et al., 2018)
Магниевые шлаки	SiO ₂ , CaO, MgO, FeO, Al ₂ O ₃		Кремниевое-калийное удобрение	(Fan et al., 2019)

Согласно проведенному обзору литературы за период с 2009-2024 года, распространенными областями применения является строительство, наименее изученным является сельское хозяйство. Также применение металлических шлаков в сельском хозяйстве актуально из-за содержания полезных для растений макро- и микроэлементов.

Поэтому целью данного исследования является рассмотреть процесс производства металлургических шлаков и их сельскохозяйственное применение.

Материалы и методы исследования. Исследуемые нами пробы были взяты

с хвостохранилищ бывшего Шымкентского свинцового завода и Жезкентского горно-обогатительного комбината в сентябре 2024 года. Отбор проб шлаков проведен методом квадрата. Частицы шлака Шымкентского свинцового завода имеют черный цвет, гранулы неправильной формы, размер колеблется в пределах 1-6 мм, встречается небольшое количество частиц размером около 15 мм. Пробы Жезкентского горно-обогатительного комбината имеют более крупные фракции (до 20 мм) серого цвета, легко рассыпающиеся при дроблении в мелкий порошок.

Элементный анализ металлургических шлаков проведен спектрометрическим методом (индуктивно связанная плазма — масс-спектрометрия (ICP-MS), индуктивно связанная плазма — оптическая эмиссионная спектрометрия (ICP – OES)) (Методика количественного химического анализа, 2011).

Результаты. Повторное или вторичное использование шлака связано с его физическими и химическими характеристиками. Характеристика основного элементного состава шлака представлена в таблице 2.

Проведен сравнительный анализ элементов шлака Шымкентского и Жезкентского хвостохранилищ, исследованных З. Багова с нашими данными (Bagova et al., 2021). Пробы 2021 года, изученные ранее в работе Багова З. также были отобраны с хвостохранилища бывшего Шымкентского свинцового завода и имели такой же цвет и фракционный состав.

Таблица 2. Элементный состав шлаков

Элемент	Элементный состав шлака Шымкентского свинцового завода, % (Bagova et al., 2021)	Элементный состав шлаков Шымкентского свинцового завода, %	Элементный состав шлаков Жезкентского горно-обогатительного комбината, %
Магний	>1,0	1,78	1,87
Алюминий	>1,0	4	4
Кальций	>1,0	9,38	1,94
Барий	0,3	1,33	0,011
Медь	0,3	0,51	0,18
Калий	<1,0	1,06	0,6
Натрий	>1,0	1,07	0,26
Мышьяк	<0,01	-	-
Свинец	0,1	0,086	0,22
Железо	>>1,0	2,56	1,509
Марганец	0,2	0,44	0,04
Цинк	>1,0	-	0,44

Как видно из таблицы 2, состав шлака разнообразен и содержит незначительные концентрации драгоценных, редкоземельных, цветных и тяжелых металлов. Содержание элементов шлака бывшего Шымкентского свинцового завода, опубликованные З. Багова в 2021 году и данные, полученные в процессе нашего исследования в большинстве позиций имеют близкие значения. Повторное или вторичное использование шлака связано с его физическими и химическими характеристиками. Так как металлургические шлаки содержат большое

количество макроэлементов (калий, кальций, магний) и микроэлементов (медь, цинк, железо, марганец) возникает возможность их использования в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

Обсуждение. Авторы (Gomes et al., 2018) предложили приготовление удобрений из стальных шлаков и изучили их влияние на состав почвы и травы, а также рассчитали экономическую эффективность. Сноуи Джеин и другие (2024) исследовали силикатные удобрения, полученные из железного шлака, в качестве почвенной добавки для улучшения pH почвы и снабжения питательными веществами (Ning et al., 2016). Зависимость внесения шлака в почву с pH почвы также была изучена в работе (Bolan et al., 2011), где внесение шлака было качественной, эффективной заменой известкованию. Этот процесс является нецелесообразным в борьбе с закислением почвы, в связи со стоимостью материалов. Однако, известкование для кислых почв играет важную роль в трансформации и поглощении питательных веществ растениями, путем прямого воздействия на pH почвы и косвенного воздействия на физические, химические, биологические и морфологические характеристики почв.

В составе шлаков обнаружены невысокие концентрации токсичных элементов, такие как кадмий, свинец, мышьяк и ртуть. Вывод токсичных металлов из состава шлака является сложным вопросом, на который на данный момент нет альтернативного ответа, полное извлечение практически невозможно. Во избежание вредного воздействия на окружающую среду, тяжелые металлы необходимо связать в прочные недоступные структуры. Одним из методов иммобилизации тяжелых металлов является внесение биоугля, обработанного гидроксидом кальция. Высокоактивные наноразмерные частицы карбоната кальция, осажденные на поверхности трахеид биоугля реагируют с тяжелыми металлами и становятся иммобилизованными. Такой метод может быть полезен для рекультивации почв. В своем исследовании (Shah et al., 2024) указывают на потенциальную роль содержания биоугля в почве на поглощение тяжелых металлов, это обеспечивает безопасность возделывания редиса на загрязненной тяжелыми металлами почве для потребления человеком.

Еще одним способом контроля выделения токсичных веществ в почву является изготовление удобрений путем плавления смесей K_2CO_3 , H_3PO_4 и доменного шлака. Концепция контролируемого высвобождения питательных веществ состоит в инкапсуляции питательных веществ таким образом, чтобы высвобождение происходило медленно, когда удобрение вступает в контакт со средой. Удобрения с контролируемым высвобождением разработаны для обеспечения постепенного и устойчивого высвобождения необходимых питательных веществ для растений, удобрения оптимизируют эффективность усвоения питательных веществ. Механизм контролируемого высвобождения способствует повышению использования питательных веществ сельскохозяйственными культурами и снижает воздействие сельского хозяйства на окружающую среду (Virkar et al., 1987).

Заключение. С каждым годом количество шлаков металлургического

производства растёт и оказывает отрицательное влияние на окружающую среду. Традиционные методы утилизации шлаков приводят к серьёзным экологическим последствиям.

В результате исследования был проведен сравнительный анализ шлаков бывшего Шымкентского свинцового завода, отобранных в 2021 и 2024 годах и Жезкентского горно-обогатительного комбината. Содержание макро- и микроэлементов в составе шлаков (Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Fe) дает возможность утилизации в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Использование шлаков снижает стоимость удобрений, является наилучшим способом борьбы с ухудшением химических характеристик сельскохозяйственных угодий и сокращает площади шлакохранилищ.

Литература

Annunziata Branca T., Pistocchi C., Colla V., Ragaglini G., Amato A., Tozzini C., Mudersbach D., Morillon A., Rex M., Romaniello, L. (2014) Investigation of (BOF) Converter slag use for agriculture in Europe. *Metallurgical Research & Technology*, 11(3). — P.155–167. DOI: <https://doi.org/10.1051/metal/2014022>

Bagova Z., Zhantasov K., Turebekova G., Sapargaliyeva B., & Rodrigo-Illari J. (2021) Analysis and prospective utilization of technogenic slag waste from a lead plant. *News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*, 2(446). — P. 22–28. DOI: <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.22>

Baricova D., Pribulova A., Futas P. (2011) Analysis of Metallurgical Slags Utilization in the Road Engineering. 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, 3. — P. 785-791.

Bolan N.S., Adriano D.C., Kunhikrishnan A., James T., McDowell R. and Senesi N. (2011) Dissolved organic matter: biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. *Adv. Agron.* 110. — P. 1–75. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385531-2.00001-3>

Dai S., Zhu H., Zhai M., Wu Q., Yin Z., Qian H., & Hua S. (2021) Stability of steel slag as fine aggregate and its application in 3D printing materials. *Construction and Building Materials*, 299,1239 . DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123938>

Deng L., Wang S., Zhang Zh., Li Zh., Jia R., Fei Y., Li H., Ma Y., Wang W.(2020) The viscosity and conductivity of the molten glass and crystallization behavior of the glass ceramics derived from stainless steel slag. *Materials Chemistry and Physics*, 251, 123159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.123159>

Fan Y., Qin W., Chen Z., & Cheng F. (2019) A silicon–potash fertilizer prepared from magnesium slag and how it can improve soil fertility and agronomic performance. *Soil Science and Plant Nutrition*. — P. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1080/00380768.2019.1610335>

Gahan C.S., Cunha M. L., & Sandström, Å. (2009) Comparative study on different steel slags as neutralising agent in bioleaching. *Hydrometallurgy*, 95(3-4),190–197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.042>

Gomes H.I., Funari V., Mayes W.M., Rogerson M., Prior T.J. (2018) Recovery of Al, Cr and V from steel slag by bioleaching: batch and column experiments. *J. Environ. Manag.* 222. — P. 30–36. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.05.056>

Hocheng H., Su C., & Jadhav U.U. (2014) Bioleaching of metals from steel slag by *Acidithiobacillus thiooxidans* culture supernatant. *Chemosphere*, 117: 652–657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.089>

Ilutiu-Varvara D.-A., Aciu C. (2022) Metallurgical Wastes as Resources for Sustainability of the Steel Industry, *Sustainability*, 14, 5488. DOI: <https://doi.org/10.3390/su14095488>

Maria Criado, Xinyuan Ke, John L. Provis and Susan A. (2017) Bernal Alternative inorganic binders based on alkali-activated metallurgical slags. — P.185-220. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102001-2.00008-5>

Mikula K., Skrzypczak D., Izydorczyk G., Baśladyńska S., Szustakiewicz K., Gorazda K.,

Moustakas K., Chojnacka K., & Witek-Krowiak A. (2022) Recovery of high-value metals from smelter slags: From hazardous waste to fertilizer. *Chemosphere*, 134226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134226>

Ning D., Liang Y., Liu Z., Xiao J., Duan A. (2016) Impacts of Steel-Slag-Based Silicate Fertilizer on Soil Acidity and Silicon Availability and Metals-Immobilization in a Paddy Soil. *PLoS ONE* 11(12). DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0168163>

ПНД Ф 16.2.2.3.71-2011 (2011) Методика количественного химического анализа. Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами с индуктивно-связанной плазмой. — Москва: ФБУ «ФЦАО». <https://meganorm.ru/Data2/1/4293793/4293793107.htm>

Ровин С.Л., Григорьев С.В. (2018) Вследствие отходов, образующихся при производстве свинца. *Литье и металлургия*, 2. — С. 43-49. DOI: <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2018-2-43-49>

Shah S.S.H., Nakagawa K., Yokoyama R., & Berndtsson R. (2024) Heavy metal immobilization and radish growth improvement using Ca(OH)₂-treated cypress biochar in contaminated soil. *Chemosphere*. — P. 2–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142385>

Singh R., Haq M. & Khan R.A. (2024). Influence of industrial waste and mineral admixtures on durability and sustainability of high-performance concrete. *Environ Sci Pollut Res* 31, 25567–25588. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32787-z>

Virkar A.N., Misra S.N., Sharma N., Ray H.S., & Paul A. (1987) Thermal analysis and X-ray diffraction studies on controlled release fertilizers prepared by incorporating nutrients into blast furnace slag. *Thermochimica Acta*, 111. — P. 135–142. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88042-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88042-5)

Xi C., Zheng F., Xu J., Yang W., Peng Y., Li Y., Zhen Q., Bashir S., Liu J. L. (2018) Preparation of glass-ceramic foams using extracted titanium tailing and glass waste as raw materials. *Construction and Building Materials*, 190: 896–909. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.170>

References

Annunziata Branca T., Pistocchi C., Colla V., Ragolini G., Amato A., Tozzini C., Mudersbach D., Morillon A., Rex M., Romaniello, L. (2014) Investigation of (BOF) Converter slag use for agriculture in europe. *Metallurgical Research & Technology*, 111(3). — P.155–167. DOI: <https://doi.org/10.1051/metal/2014022> (in English)

Bagova Z., Zhantsov K., Turebekova G., Sapargaliyeva B., & Rodrigo-Ilarri J. (2021) Analysis and prospective utilization of technogenic slag waste from a lead plant. *News of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*, 2(446). — P. 22–28. DOI: <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.22> (in English)

Baricova D., Pribulova A., Futas P. (2011) Analysis of Metallurgical Slags Utilization in the Road Engineering. 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, 3. — P. 785-791. (in English)

Bolan N.S., Adriano D.C., Kunhikrishnan A., James T., McDowell R. and Senesi N. (2011) Dissolved organic matter: biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. *Adv. Agron.* 110. — P. 1–75. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385531-2.00001-3> (in English)

Dai S., Zhu H., Zhai M., Wu Q., Yin Z., Qian H., & Hua S. (2021) Stability of steel slag as fine aggregate and its application in 3D printing materials. *Construction and Building Materials*, 299,1239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123938> (in English)

Deng L., Wang S., Zhang Zh., Li Zh., Jia R., Fei Y., Li H., Ma Y., Wang W.(2020) The viscosity and conductivity of the molten glass and crystallization behavior of the glass ceramics derived from stainless steel slag. *Materials Chemistry and Physics*, 251, 123159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123159> (in English)

Fan Y., Qin W., Chen Z., & Cheng F. (2019) A silicon–potash fertilizer prepared from magnesium slag and how it can improve soil fertility and agronomic performance. *Soil Science and Plant Nutrition*. — P. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1080/00380768.2019.1610335> (in English)

Gahan C.S., Cunha M. L., & Sandström, Å. (2009) Comparative study on different steel slags as neutralising agent in bioleaching. *Hydrometallurgy*, 95(3-4). — P. 190–197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.042> (in English)

Gomes H.I., Funari V., Mayes W.M., Rogerson M., Prior T.J. (2018) Recovery of Al, Cr and V from steel slag by bioleaching: batch and column experiments. *J. Environ. Manag.* 222. — P. 30–36. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.05.056> (in English)

Hocheng H., Su C., & Jadhav U.U. (2014) Bioleaching of metals from steel slag by *Acidithiobacillus thiooxidans* culture supernatant. *Chemosphere*, 117: 652–657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.089> (in English)

Ilutiu-Varvara D.-A., Aciu C. (2022) Metallurgical Wastes as Resources for Sustainability of the Steel Industry, *Sustainability*, 14, 5488. DOI: <https://doi.org/10.3390/su14095488> (in English)

Maria Criado, Xinyuan Ke, John L. Provis and Susan A. (2017) Bernal Alternative inorganic binders based on alkali-activated metallurgical slags. — P.185-220. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102001-2.00008-5> (in English)

Mikula K., Skrzypczak D., Izydorzyc G., Baśladyńska S., Szustakiewicz K., Gorazda K., Moustakas K., Chojnacka K., & Witek-Krowiak A. (2022) Recovery of high-value metals from smelter slags: From hazardous waste to fertilizer. *Chemosphere*, 134226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134226> (in English)

Ning D., Liang Y., Liu Z., Xiao J., Duan A. (2016) Impacts of Steel-Slag-Based Silicate Fertilizer on Soil Acidity and Silicon Availability and Metals-Immobilization in a Paddy Soil. *PLoS ONE* 11(12). DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0168163> (in English)

PND F 16.2.2:2.3.71-2011 (2011) Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Opredeleniye elementnogo sostava gornykh porod, pochv, gruntov i donnykh otlozheniy atomno-emissionnym i mass-spektral'nym metodami s induktivno-svyazannoy plazmoy [Determination of the elemental composition of rocks, soils, grounds and bottom sediments by atomic emission and mass spectral methods with inductively coupled plasma]. Moskva: FBU «FCAO». <https://meganorm.ru/Data2/1/4293793/4293793107.htm> (in Russian)

Rovin S.L., Grigor'ev S.V. (2018) Issledovanie othodov, obrazuyushchihsia pri proizvodstve svinca [Study of waste generated during lead production]. *Casting and metallurgy*, 2. — P. 43-49. DOI: <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2018-2-43-49> (in Russian)

Shah S. S. H., Nakagawa K., Yokoyama R., & Berndtsson R. (2024) Heavy metal immobilization and radish growth improvement using Ca(OH)₂-treated cypress biochar in contaminated soil. *Chemosphere*. — P. 2–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142385> (in English)

Singh R., Haq M. & Khan R.A. (2024). Influence of industrial waste and mineral admixtures on durability and sustainability of high-performance concrete. *Environ Sci Pollut Res* 31. — P. 25567–25588. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32787-z> (in English)

Virkar A.N., Misra S.N., Sharma N., Ray H.S., & Paul A. (1987) Thermal analysis and X-ray diffraction studies on controlled release fertilizers prepared by incorporating nutrients into blast furnace slag. *Thermochimica Acta*, 111. — P. 135–142. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88042-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88042-5) (in English)

Xi C., Zheng F., Xu J., Yang W., Peng Y., Li Y., Zhen Q., Bashir S., Liu J. L. (2018) Preparation of glass-ceramic foams using extracted titanium tailing and glass waste as raw materials. *Construction and Building Materials*, 190: 896–909. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.170> (in English)

© E.T. Talgatov¹, D.A. Bibatyrova^{2*}, A.A. Naizabaev^{1,2}, S.A. Kuttybayeva²,
A.Z. Abilmagzhanov¹, 2025.

¹«D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC,
Almaty, Kazakhstan;

²«Kazakh-British Technical University» JSC, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: darinabibatyrova@gmail.com

SELECTIVE HYDROGENATION OF PHENYLACETYLENE OVER POLYMER-MODIFIED PD CATALYSTS IMMOBILIZED ON INORGANIC SUPPORTS

Talgatov Eldar Talgatovich — PhD, associated professor, Head of the laboratory of Organic Catalysis, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: e.talgatov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

Bibatyrova Darina Akanovna — Bachelor's Degree Student, «Kazakh-British Technical University» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: darinabibatyrova@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-2970-4675>;

Naizabaev Akzhol Armanovich — PhD student, «Kazakh-British Technical University» JSC, Junior researcher of organic catalysis laboratory, «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: a.naizabayev@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0001-5317-9070>;

Kuttybayeva Sholpan Abdikarimkyzy — Master's Degree Student, «Kazakh-British Technical University» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: s_kuttybayeva@kbtu.kz, <https://orcid.org/0009-0001-4311-2649>;

Abilmagzhanov Arlan Zainutallayevich — Candidate of Chemical Sciences. First Deputy General Director. «D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>.

Abstract. This paper examines the effect of the modification of Pd/TiO₂ catalysts with water-soluble polymers, including chitosan and polyacrylamide, on their catalytic activity and selectivity. To compare the catalytic performance of the synthesized heterogeneous catalysts in the hydrogenation of phenylacetylene, two distinct methods were employed for the deposition of polymer-stabilized palladium nanoparticles onto the support. In Method A, a palladium solution was added to a previously prepared composite, whereas in Method B, a polymer-metal complex was deposited onto the support. The deposition levels of polymer and metal on the support were determined by viscometry and spectrometry methods, respectively. The obtained results demonstrated that both the polymer and the metal were completely deposited onto the support in the presence of a NaOH solution, enabling the synthesis of 1% catalysts, as confirmed by elemental analysis. The synthesized 1% Pd/TiO₂, 1% Pd-Chit/TiO₂, 1% Pd-Chit/TiO₂

(PMC), 1% Pd-PAA/TiO₂, 1% Pd-PAA/TiO₂ (PMC) catalysts were investigated in the hydrogenation of phenylacetylene. In terms of catalytic activity, the catalysts followed the order: 1% Pd/TiO₂ ($W_{\max} = 26,2 \times 10^{-6}$ mol/s) > 1% Pd-PAA/TiO₂ (PMC) ($W_{\max} = 11,4 \times 10^{-6}$ mol/s) \approx 1% Pd-PAA/TiO₂ ($W_{\max} = 10,7 \times 10^{-6}$ mol/s) > 1% Pd-Chit/TiO₂ (PMC) ($W_{\max} = 3,6 \times 10^{-6}$ mol/s) \approx 1% Pd-Chit/TiO₂ ($W_{\max} = 3,7 \times 10^{-6}$ mol/s). Thus, the polymer modification of heterogeneous catalysts may serve as a promising approach for the design of catalysts with tailored properties.

Keywords: titanium dioxide (TiO₂), palladium catalyst; chitosan, polyacrylamide, phenylacetylene, hydrogenation

© Э.Т. Талғатов¹, Д.А. Бибатырова^{2*}, А.А. Найзабаев^{1,2},
Ш.Ә. Құттыбаева², А.З. Абиьлмагжанов¹, 2025.

¹«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты»
АҚ, Алматы, Қазақстан;

²«Қазақ-Британ техникалық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан
Email: darinabibatyrova@gmail.com

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ТІРЕКТЕРДЕ ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАНҒАН ПОЛИМЕРМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН Pd КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ БОЙЫНША ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНДІ СЕЛЕКТИВТІ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯЛАУ

Талғатов Эльдар Талғатұлы — PhD доктор, қауым. профессор, Органикалық катализ зертханасының жетекшісі, «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

E-mail: e.talgatov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

Бибатырова Дарина Акановна — Қазақ-Британ техникалық университетінің Бакалавр студенті, Алматы, Қазақстан,

E-mail: darinabibatyrova@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-2970-4675>;

Найзабаев Ақжол Арманович — Қазақ-Британ техникалық университетінің Ph.D докторанты, Органикалық катализ зертханасының кіші ғылыми қызметкері, «Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

E-mail: a.naizabayev@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0001-5317-9070>;

Құттыбаева Шолпан Әбдіқаримқызы — Қазақ-Британ техникалық университетінің магистранты, Алматы, Қазақстан,

E-mail: s_kuttybayeva@kbtu.kz, <https://orcid.org/0009-0001-4311-2649>;

Абиьлмагжанов Арлан Зайнуталлаевич — Химия ғылымдарының кандидаты. Бас директордың бірінші орынбасары. «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>.

Аннотация. Бұл жұмыста Pd/TiO₂ катализаторларының суда еритін полимерлермен, соның ішінде хитозан және полиакриламидпен модификациялау арқылы каталитикалық белсенділігі мен селективтілігіне әсері зерттелді. Фенилацетиленді гидрлеу процесінде алынған гетерогенді катализаторлардың әрекетін салыстыру үшін полимермен тұрақтандырылған палладий бөлшектерін тасымалдаушыға тұндырудың екі түрлі әдісі қолданылды. А әдісі бұрын алынған

композитке палладий ерітіндісін қосу арқылы жүзеге асырылды, ал В әдісінде түзілген полимер-металл кешені тасымалдаушыға тұндырылды. Тасымалдаушыға енгізілген полимер мен металлдың мөлшері сәйкесінше вискозиметрия және спектрометрия көмегімен бағаланды. Алынған нәтижелер NaOH ерітіндісінің көмегімен полимер мен металдың тасымалдаушыға толығымен тұндырылғанын көрсетті, бұл 1% катализатордың алынуын қамтамасыз етті және элементтік талдау деректерімен расталды. Синтезделген 1% Pd/TiO₂, 1% Pd-Хит/TiO₂, 1% Pd-Хит/TiO₂ (ПМК), 1% Pd-ПАА/TiO₂, 1% Pd-ПАА/TiO₂ (ПМК) катализаторлар фенилацетиленді гидрлеу процесінде зерттелді. Каталитикалық белсенділігі бойынша катализаторлар келесі ретпен орналасты: 1% Pd/TiO₂ ($W_{\max} = 26,2 \times 10^{-6}$ моль/с) > 1% Pd-ПАА/TiO₂ (ПМК) ($W_{\max} = 11,4 \times 10^{-6}$ моль/с) \approx 1% Pd-ПАА/TiO₂ ($W_{\max} = 10,7 \times 10^{-6}$ моль/с) > 1% Pd-Хит/TiO₂ (ПМК) ($W_{\max} = 3,6 \times 10^{-6}$ моль/с) \approx 1% Pd-Хит/TiO₂ ($W_{\max} = 3,7 \times 10^{-6}$ моль/с). Осылайша, гетерогенді катализаторлардың полимерлі модификациясы көрсетілген қасиеттері бар катализаторларды құрудың перспективті әдісі болуы мүмкін.

Түйін сөздер: титан диоксиді (TiO₂), палладий катализаторы, хитозан, полиакриламид, фенилацетилен, гидрлеу

© Э.Т. Талгатов¹, Д.А. Бибатырова^{2*}, А.А. Найзабаев^{1,2}, Ш.Ә. Құттыбаева²,
А.З. Абильмагжанов¹, 2025.

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;

²АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан.
E-mail: darinabibatyrova@gmail.com

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА ПОЛИМЕР-МОДИФИЦИРОВАННЫХ Pd КАТАЛИЗАТОРАХ, ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ НА НЕОРГАНИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ

Талгатов Эльдар Талгатович — PhD, асоц. профессор, заведующий лабораторией органического катализа, АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,

E-mail: e.talgatov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0001-8153-4765>;

Бибатырова Дарина Акановна — Бакалавр, АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан,

E-mail: darinabibatyrova@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0000-2970-4675>;

Найзабаев Акжол Арманович — докторант PhD, АО «Казахстанско-Британский технический университет», младший научный сотрудник лаборатории органического катализа, АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,

E-mail: a.naizabayev@ifce.kz, <https://orcid.org/0009-0001-5317-9070>;

Құттыбаева Шолпан Әбдіқаримқызы — магистрант, АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан,

E-mail: s_kuttybayeva@kbtu.kz, <https://orcid.org/0009-0001-4311-2649>;

Абильмагжанов Арлан Зайнуталлаевич — кандидат химических наук, первый заместитель генерального директора. АО «Институт Топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан,

E-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz, <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>.

Аннотация. В данной работе исследовано влияние модификации Pd/TiO₂ катализаторов водорастворимыми полимерами, включая хитозан и полиакриламид, на их каталитическую активность и селективность. Для сравнения поведения полученных гетерогенных катализаторов в процессе гидрирования фенилацетилена были использованы два различных метода нанесения полимер-стабилизированных частиц палладия на носитель. Метод А заключался в добавлении раствора палладия к предварительно полученному композиту, а в методе Б сформированный полимер-металлический комплекс осаждали на носитель. Количество нанесенного полимера и металла на носитель оценивали методами вискозиметрии и спектрометрии, соответственно. Полученные результаты показали, что полимер и металл полностью осаждались на носитель при использовании раствора NaOH, что обеспечивало получение 1% катализаторов и подтверждалось данными элементного анализа. Синтезированные 1% Pd/TiO₂, 1% Pd-Хит/TiO₂, 1% Pd-Хит/TiO₂ (ПМК), 1% Pd-ПАА/TiO₂, 1% Pd-ПАА/TiO₂ (ПМК) катализаторы были исследованы в реакции гидрирования фенилацетилена. Установлено, что по уровню каталитической активности они располагались в следующем ряду: 1% Pd/TiO₂ ($W_{\max} = 26,2 \times 10^{-6}$ моль/с) > 1% Pd-ПАА/TiO₂ (ПМК) ($W_{\max} = 11,4 \times 10^{-6}$ моль/с) \approx 1% Pd-ПАА/TiO₂ ($W_{\max} = 10,7 \times 10^{-6}$ моль/с) > 1% Pd-Хит/TiO₂ (ПМК) ($W_{\max} = 3,6 \times 10^{-6}$ моль/с) \approx 1% Pd-Хит/TiO₂ ($W_{\max} = 3,7 \times 10^{-6}$ моль/с). Таким образом, полимерная модификация гетерогенных катализаторов может являться перспективным методом для создания катализаторов с заданными свойствами.

Ключевые слова: диоксид титана (TiO₂), палладиевый катализатор, хитозан, полиакриламид, фенилацетилен, гидрирование

Финансирование: *Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант №BR24992995).*

Введение. Каталитическое гидрирование является основным процессом в химической промышленности и широко используется в различных отраслях, включая нефтехимию, пищевую промышленность, производство реактивов и фармацевтику. Согласно исследованиям в данной области, 25% химических процессов включают как минимум одну стадию реакций гидрирования, что составляет около 8% мирового ВВП и делает эту область одной из ключевых в каталитических исследованиях. Сохранение высокой селективности продукта при увеличении конверсии остается одной из главных проблем в реакциях гидрирования, поэтому создание усовершенствованных катализаторов имеет первостепенное значение не только для промышленности, но и для научного мира в целом.

Наночастицы палладия, иммобилизованные на носителях, являются одними из самых перспективных катализаторов для селективного гидрирования ненасыщенных тройных C \equiv C связей благодаря их высокой способности к диссоциации молекулярного водорода и влиянию носителя на их свойства.

Существует несколько подходов к созданию эффективных каталитических систем, одним из которых является конструирование и полимерная модификация катализаторов. Применение полимеров способствует стабилизации активных частиц металла, предотвращая их агломерацию. Стабилизация систем, как правило, осуществляется с применением синтетических полимеров, таких как поливинилацетат, полиакриламид, полиэтиленгликоль, карбоксиметилцеллюлоза, полиметилметакрилат, додецилсульфат натрия (SDS) и другие.

Однако, в последнее время в области иммобилизованного катализа всё чаще предлагаются природные биополимеры, например хитозан, что обусловлено, в частности, ужесточением экологических требований. Хитозан обладает такими уникальными свойствами, как нетоксичность, биоразлагаемость, возобновляемость и природная распространённость. Важным достоинством хитозана является возможность его получения из хитина – второго по распространённости природного биополимера, а также из отходов морепродуктов путём простой реакции деацетилирования. Использование хитозана в качестве носителя каталитических наночастиц имеет множество преимуществ, обусловленных высокой сорбционной способностью и многофункциональностью биополимеров. Кроме того, хитозан содержит гидроксильные и аминогруппы, которые способны взаимодействовать с активными центрами и модифицировать их свойства. Наряду с хитозаном используются и другие биополимеры, такие как хитин, пектин, целлюлоза, крахмал и желатин.

Тем не менее, до настоящего времени недостаточно изучено влияние различных факторов, включая роль носителя, при селективном гидрировании алкинов. Несмотря на то, что его непосредственная функция заключается в разбавлении активной фазы, выбор оптимального носителя влияет на свойства катализатора. В частности, носитель позволяет контролировать размер наночастиц, распределение металла и стабильность активной фазы. Кроме того, химические и электронные свойства носителя оказывают влияние на каталитическую активность посредством взаимодействий металл–носитель, а его структурные особенности определяют характер диффузии и адсорбции реагентов и продуктов реакции.

В качестве носителей, как правило, широко применяются мезопористые материалы с высокой удельной поверхностью, такие как цеолиты, углеродные нанотрубки, диоксид кремния и композитные материалы, для стабилизации и предотвращения агломерации металлических наночастиц. Особое внимание уделяется диоксиду титана (TiO₂), который относится к числу наиболее эффективных фотокаталитических материалов и одновременно служит результативным носителем для палладиевых катализаторов благодаря выраженному взаимодействию металл – носитель, высокой химической стабильности и оптимальным кислотно-основным характеристикам.

Таким образом, на поведение палладиевых катализаторов в процессе гидрирования может влиять как полимерная модификация, так и взаимодействие металл-носитель. Однако, исследований, посвященных влиянию полимерной модификации Pd/TiO₂ катализаторов на их поведение в процессе гидрирования,

еще не проводились. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование влияния модификации Pd/TiO₂ катализаторов водорастворимыми полимерами (хитозаном и полиакриламидом), на поведение полученного гетерогенного катализатора в процессе гидрирования фенилацетилена.

Материалы и методы

Использованные реактивы

Этанол (96.3%, ХЧ), PdCl₂ (59-60% Pd, Sigma-Aldrich), NaOH (ХЧ), KCl (ХЧ), HCl (ХЧ), TiO₂ (анатаз, 99.7%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. В качестве полимеров были использованы полиакриламид и хитозан со степенью деацетилирования – 85%, M = 250,000 (Sigma-Aldrich). Фенилацетилен (98%, Sigma-Aldrich) очищали путем перегонки, чистоту проверяли хроматографически.

Приготовление бесполимерных палладиевых катализаторов

Синтезированные катализаторы были получены методом осаждения ионов палладия (Pd) на коммерческий анатаз (TiO₂ КА). Процедуру осуществляли следующим образом:

К 1 г носителя TiO₂ добавляли 20 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивали до получения однородной суспензии. Затем постепенно вводили 5 мл 0,019 М раствора K₂PdCl₄ при постоянном перемешивании, продолжая процесс в течение 2 часов. Далее, смесь оставляли до полного разделения осадка и маточного раствора. Надосадочный раствор отбирали для анализа содержания ионов палладия с целью оценки сорбционных свойств носителя, после чего возвращали его в исходную систему.

На следующем этапе в реакционную систему по каплям добавляли 2 мл 0,25 М раствора NaOH, продолжая перемешивание в течение одного часа. Полученный катализатор отделяли от маточного раствора. Осадок промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального значения pH, после чего сушили на воздухе при комнатной температуре. Для нейтрализации среды к фильтрату добавляли эквивалентное количество 0,25 М раствора HCl, соответствующее объему введённого NaOH. Полученный раствор анализировали на содержание ионов палладия. Содержание палладия в маточных растворах до и после осаждения K₂PdCl₄ определяли на спектрофотометре СФ-2000 по калибровочным кривым при длине волны $\lambda = 430$ нм. Полноту осаждения палладия на носитель подтверждали данными элементного анализа, проведенного с применением сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6610 LV, оснащенного EDX-детектором (Япония).

Приготовление полимер-модифицированных катализаторов

Метод А. Приготовление осуществлялось по следующей методике. К 0,032 г хитозана добавляли 10 мл 1% раствора HCl и оставляли на перемешивание на магнитной мешалке в течение 2–3 часов при температуре 50 °С. Для приготовления носителя к 1 г TiO₂ добавляли 20 мл дистиллированной воды и перемешивали на мешалке до образования однородной суспензии. Затем полимер по каплям добавляли к носителю для получения композита и оставляли на мешалке на 2–3

часа. К полученному композиту добавляли 5 мл раствора палладия (0,0168 г PdCl_3 и 0,0142 г KCl , растворённых в 5 мл дистиллированной воды при температуре 60°C в течение 2 часов) и перемешивали на мешалке в течение 3 часов. Полученную смесь оставляли до полного разделения осадка и маточного раствора. Надосадочный раствор отбирали для анализа содержания ионов палладия с целью оценки сорбционных свойств носителя, после чего возвращали обратно в систему. На следующем этапе к смеси по каплям добавляли 2 мл 0,25 М раствора NaOH и продолжали перемешивание в течение 1 часа. Полученный катализатор отделяли от маточного раствора. Осадок промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и сушили на воздухе. К фильтрату для нейтрализации среды добавляли раствор 0,25 М HCl в количестве эквивалентном добавленному NaOH и анализировали на содержание ионов палладия.

Метод Б (ПМК). Методика приготовления заключалась в следующем. Для приготовления раствора палладия 0,0168 г PdCl_2 смешивали с 0,0142 г KCl и растворяли в 5 мл дистиллированной воды при температуре 60°C в течение 2 часов. К 0,032 г хитозана добавляли 10 мл 1% раствора HCl и оставляли на перемешивание на магнитной мешалке в течение 2–3 часов при температуре 50°C . Для образования полимер-металлического комплекса (ПМК) раствор палладия по каплям добавляли к раствору хитозана и оставляли на магнитной мешалке на 3 часа. К 1 г TiO_2 добавляли 20 мл дистиллированной воды и перемешивали на мешалке до образования однородной суспензии. Далее раствор ПМК по каплям добавляли к суспензии TiO_2 и оставляли на мешалке на 3 часа. Полученную смесь оставляли до полного разделения осадка и маточного раствора. Надосадочный раствор отбирали для анализа содержания ионов палладия с целью оценки сорбционных свойств носителя, после чего возвращали обратно в систему. На следующем этапе к смеси по каплям добавляли 2 мл 0,25 М раствора NaOH и продолжали перемешивание в течение 1 часа. Полученный катализатор отделяли от маточного раствора. Осадок промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и сушили на воздухе. К фильтрату для нейтрализации среды добавляли раствор 0,25 М HCl в количестве эквивалентном добавленному NaOH и анализировали на содержание ионов палладия.

Гидрирование фенилацетилена

Гидрирование осуществляли в непроточном термостатированном стеклянном реакторе типа «утка» при интенсивном перемешивании (600–700 качаний в минуту). Реакция проводилась в среде этилового спирта (25 мл) при атмосферном давлении водорода и температуре 40°C . Масса навески катализатора составляла 0,05 г. Катализатор предварительно подвергали 30-минутной обработке водородом непосредственно в реакторе при интенсивном перемешивании, а затем вводили 2,23 моля (0,09 моль/л) субстрата. Количество субстрата бралось в расчете на поглощение 100 мл водорода. Скорость реакции рассчитывали по изменению поглощения водорода в единицу времени. Селективность катализатора оценивали, как долю целевого продукта в продуктах реакции при заданной степени превращения. Анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе

«Хромос GX-1000» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм.

Результаты и обсуждение

Характеристика синтезированных катализаторов

Катализаторы готовили путем нанесения полимера и металла на носитель. В методе А раствор палладия наносили на предварительно полученный композит, а метод Б заключался в одновременном нанесении полимер-металлического комплекса на носитель.

В нашей предыдущей работе было показано, что применение адсорбционного метода для синтеза нанесенных палладиевых катализаторов на основе диоксида титана является нецелесообразным, поскольку данный подход не обеспечивает получение систем с заданным содержанием палладия. Поэтому, нанесение палладия на носитель осуществляли путем осаждения гидроксидом натрия. В таблице 1 представлены результаты фотоэлектроколориметрического анализа (ФЭК) маточных растворов после процесса осаждения.

Таблица 1 – Концентрация ионов палладия в маточном растворе до и после осаждения на носитель

Катализатор	Концентрация ионов палладия в маточном растворе, М		Степень осаждения, %
	До осаждения	После осаждения	
1% Pd-Хит/ TiO_2	0,0027	0,0000606	97,8
1% Pd-Хит/ TiO_2 (ПМК)	0,0027	0,0000000	100
1% Pd-ПАА/ TiO_2	0,0027	0,0000279	98,9
1% Pd-ПАА/ TiO_2 (ПМК)	0,0027	0,0000543	97,9

Данные, представленные в таблице 1, свидетельствуют о практически полном осаждении ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на носители с образованием 1%-ных катализаторов, что было подтверждено данными элементного анализа (таблица 2).

Таблица 2 – Элементный состав полученных катализаторов

Образец	Содержание элемента, % масс.				
	О	Ti	Pd	Cl	Другие элементы
1% Pd-Хит/ TiO_2	42,37	56,37	0,96	0,18	0,12
1% Pd-Хит/ TiO_2 (ПМК)	42,33	56,37	0,99	0,09	0,22
1% Pd-ПАА/ TiO_2	41,48	57,44	0,95	0,00	0,13
1% Pd-ПАА/ TiO_2 (ПМК)	41,44	57,49	0,98	0,00	0,09

Количество закрепленного полимера оценивали по изменению вязкости маточного раствора. Так, во всех случаях вязкость маточных растворов после

осаждения полимера и металла составила 0,97-1,00 мм²/с (таблица 3), что близко к значению вязкости чистой воды. Это свидетельствует о том, что полимеры также практически полностью закрепляются на носитель не зависимо от метода нанесения.

Таблица 3 – Результаты вискозиметрии полученных катализаторов

Катализатор	Время истечения жидкости, сек			Среднее время истечения, сек	Коэффициент вискозиметра, мм ² /с ²	Кинематическая вязкость, мм ² /с
1% Pd-Хит/TiO ₂	274,8	300,6	300,6	292,0	0,003367	0,98
1% Pd-Хит/TiO ₂ (ПМК)	300	300,0	301,8	300,6	0,003367	1,00
1% Pd-ПАА/TiO ₂	291,8	280,0	292,3	288,0	0,003367	0,97
1% Pd-ПАА/TiO ₂ (ПМК)	280,2	294,1	308,7	294,3	0,003367	0,99

Таким образом, двумя различными методами нанесения были получены Pd-ПАА/TiO₂ и Pd-Хит/TiO₂ катализаторы с заданным содержанием полимера и металла.

Гидрирование фенилацетилена

Гидрирование фенилацетилена проводили в присутствии 1% Pd/TiO₂, 1% Pd-Хит/TiO₂, 1% Pd-Хит/TiO₂ (ПМК), 1% Pd-ПАА/TiO₂ и 1% Pd-ПАА/TiO₂ (ПМК) катализаторов. Активность данных катализаторов оценивали по кинетике поглощения водорода во времени. Катализаторы, модифицированные полиакриламидом, продемонстрировали более высокую каталитическую активность по сравнению с хитозан-модифицированными системами. Точки полугидрирования (50 мл) для катализаторов 1% Pd-Хит/TiO₂ и 1% Pd-Хит/TiO₂ (ПМК) были достигнуты после 15 и 12 минуты соответственно. В то же время для катализаторов 1% Pd-ПАА/TiO₂ и 1% Pd-ПАА/TiO₂ (ПМК) точки полугидрирования были достигнуты значительно быстрее - через 8 и 5 минут соответственно (рисунок 1, а). Наибольшую каталитическую активность показал бесполимерный 1% Pd/TiO₂ катализатор. Точка полугидрирования была достигнута после 1 минуты.

Согласно хроматографическому анализу, в начальный период реакции на 1% Pd-ПАА/TiO₂ (ПМК) наблюдается накопление стирола, который затем восстанавливается до этилбензола (рисунок 1, б). Аналогичным образом происходит изменение состава реакционной смеси на остальных катализаторах.

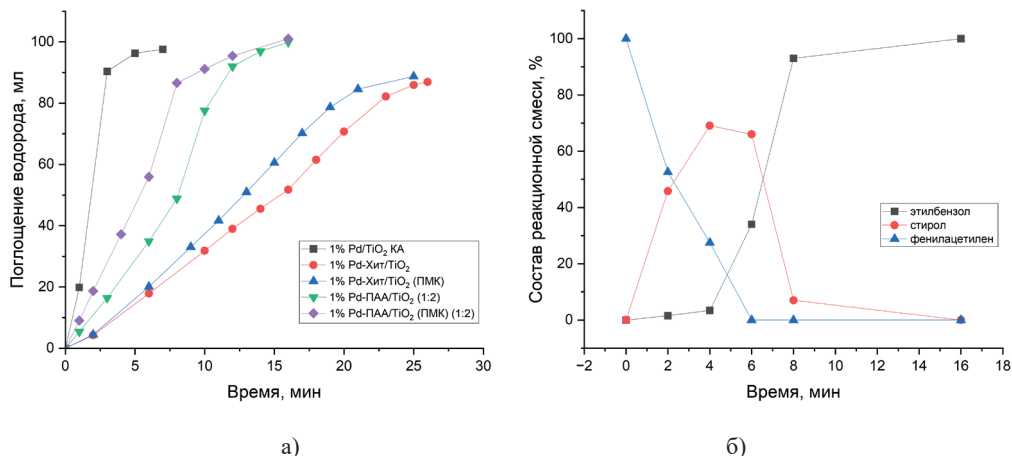


Рисунок 1 – Результаты гидрирования фенилацетилена на синтезированных катализаторах: кинетика поглощения водорода (а); изменение состава реакционной смеси в присутствии 1% Pd-ПАА/TiO₂ (ПМК) катализатора (б).

Условия проведения эксперимента: масса навески катализатора – 0,05 г, объём субстрата (фенилацетилена) – 0,25 мл, объём растворителя (этанол) – 25 мл, температура – 40°C, давление – 0,1 Мпа, рН (EtOH) = 10.

Скорость гидрирования определяли на основе данных по поглощению водорода, а селективность образования стирола – по результатам хроматографического анализа. Сравнение каталитических свойств синтезированных катализаторов представлено в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнение каталитических свойств синтезированных катализаторов в реакции гидрирования фенилацетилена

Катализатор	W×10 ⁻⁶ , моль х сек ⁻¹		Селективность, %	Конверсия, %
	C≡C	C=C		
1% Pd/TiO ₂	14,8	26,2	92,5	49,5
1% Pd-Хит/TiO ₂	2,7	3,7	92,6	91,7
1% Pd-Хит/TiO ₂ (ПМК)	3,2	3,6	93,5	86,4
1% Pd-ПАА/TiO ₂	5,2	10,7	95,3	95,3
1% Pd-ПАА/TiO ₂ (ПМК)	7,2	11,4	95,3	72,5

Условия проведения реакции: масса навески катализатора – 0,05 г, объём субстрата (фенилацетилена) – 0,25 мл, объём растворителя (этанол) – 25 мл, температура – 40°C, давление – 0,1 Мпа, рН (EtOH) = 10.

На катализаторе 1% Pd-ПАА/TiO₂ накопление стирола протекало с селективностью 95,3 % при скорости $5,2 \times 10^{-6}$ моль/с. В дальнейшем скорость реакции увеличилась до $10,7 \times 10^{-6}$ моль/с, что соответствует процессу гидрирования двойной связи C=C. 1% Pd-ПАА/TiO₂ (ПМК) катализатор, приготовленный путем одновременного нанесения полимера и металла (метод Б), показал примерно такую

же активность ($W_{\text{C=C}} = 7,2 \times 10^{-6}$ моль/с, $W_{\text{C=C}} = 11,4 \times 10^{-6}$ моль/с) и селективность по стиролу (95,3%). В случае с катализаторами, модифицированными хитозаном, процесс протекал заметно медленнее. В частности, в присутствии 1% Pd-Хит/ TiO_2 (ПМК) селективность по стиролу составляла 93,5%, а скорость реакции достигала $3,6 \times 10^{-6}$ моль/с. Примерно такие же свойства продемонстрировал 1% Pd-Хит/ TiO_2 катализатор, приготовленный путем последовательного нанесения полимера, а затем металла (метод А). Сравнительный анализ показал, что активность палладиевых катализаторов снижается в следующем порядке: 1% Pd/ $\text{TiO}_2 > 1\%$ Pd-ПАА/ TiO_2 (ПМК) $\approx 1\%$ Pd-ПАА/ $\text{TiO}_2 > 1\%$ Pd-Хит/ TiO_2 (ПМК) $\approx 1\%$ Pd-Хит/ TiO_2 . При этом, следует отметить, что катализатор, модифицированный полиакриламидом, показал более высокую селективность по сравнению с бесполимерным и хитозан-модифицированными катализаторами.

Заключение

Таким образом результаты исследований позволили сформулировать следующие выводы:

- 1) Метод нанесения (одновременное или последовательное осаждение полимера и металла) не оказывает существенного влияния на свойства полимер-модифицированного катализатора (активность и селективность);
- 2) Природа полимера-модификатора влияет на поведение катализатора в процессе гидрирования. Так, полиакриламид-модифицированные катализаторы продемонстрировали более высокие активность и селективность по сравнению с аналогичными катализаторами, модифицированными хитозаном;
- 3) Модификация нанесенных гетерогенных катализаторов полимерами является перспективным методом для конструирования катализаторов с заданными свойствами. Так варьируя природу полимера возможно управлять свойствами получаемого катализатора.

References

- Akhmetova S., Zharmagambetova A., Talgatov E., Auyezkhanova A., Malgazhdarova M., Zhurinov M., Abilmagzhanov A., Jumekeyeva A., & Kenzheyeva A. (2024) How the Chemical Properties of Polysaccharides Make It Possible to Design Various Types of Organic-Inorganic Composites for Catalytic Applications. In *Molecules* (Vol. 29, Issue 13). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/molecules29133214> (in Eng.)
- Delgado J.A., Benkirane O., Claver C., Curulla-Ferré D., & Godard C. (2017) Advances in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semi-hydrogenation of alkynes using colloidal approaches. In *Dalton Transactions* (Vol. 46, Issue 37. — P. 12381–12403). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7dt01607g> (in Eng.)
- Deng X., Wang J., Guan N., & Li L. (2022) Catalysts and mechanisms for the selective heterogeneous hydrogenation of carbon-carbon triple bonds. In *Cell Reports Physical Science* (Vol. 3, Issue 9). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101017> (in Eng.)
- Guan Q., Yang C., Wang S., He L., Kong Z., Chai X., Xin H., & Ning P. (2019) Reactive Metal-Biopolymer Interactions for Semihydrogenation of Acetylene. *ACS Catalysis*, 9(12). — P. 11146–11152. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04042> (in Eng.)
- Kovtunov K.V., Barskiy D.A., Salnikov O.G., Burueva D.B., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Bukhtiyarov V.I., & Koptuyug I.V. (2015) Strong Metal-Support Interactions for Palladium Supported on TiO_2 Catalysts in the Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen. *ChemCatChem*, 7(17). — P. 2581–2584. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500618> (in Eng.)

Molnár Á. (2019) The use of chitosan-based metal catalysts in organic transformations. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 388. — P. 126–171). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.018> (in Eng.)

Nasrollahzadeh M., Shafiei N., Nezafat Z., Soheili Bidgoli N.S., & Soleimani F. (2020) Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano) catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 241). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116353> (in Eng.)

Talgatov E.T., Bukharbayeva F.U., Kenzheyeva A.M., Abdigapbarova G.G., & Aubakirov T.A. (2023) 1. NEWS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 3. — P. 157–174. <https://doi.org/https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.184> (in Eng.)

Talgatov E.T., Naizabayev A.A., Kenzheyeva A.M., Myltykbayeva Z.K., Koca A., Bukharbayeva F.U., Akhmetova S.N., Yersaiyn R., & Auyezkhanova A.S. (2024) Investigation of the Performances of TiO₂ and Pd@TiO₂ in Photocatalytic Hydrogen Evolution and Hydrogenation of Acetylenic Compounds for Application in Photocatalytic Transfer Hydrogenation. *Catalysts*, 14(10). <https://doi.org/10.3390/catal14100665> (in Eng.)

Xie W., & Hu P. (2021) Influence of surface defects on activity and selectivity: A quantitative study of structure sensitivity of Pd catalysts for acetylene hydrogenation. *Catalysis Science and Technology*, 11(15). — P. 5212–5222. <https://doi.org/10.1039/d1cy00665g> (in Eng.)

Dzhardimalieva G.I., Zharmagambetova A.K., Kudajbergenov S.E., & Uflyand I.E. (2020) Polymer-immobilizovannyye klasteryy i nanochastitsyy metallov v katalize [Polymer-immobilized metal clusters and nanoparticles in catalysis]. *Kinetics and Catalysis*, 61(2). — P. 195–224. <https://doi.org/10.31857/s0453881120020045> (in Russian).

<https://doi.org/10.32014/2025.2518-1491.315>

IRSTI 52.35.01

UDC 622.33; 622.337.2

© S. Tyanakh^{1*}, T.O. Khamitova², A.P. Nauanova², D.M. Kereevna³,
A.S. Darmenbayeva⁴, 2025.

¹E.A. Buketov Karagandy University, Karaganda, Kazakhstan;

²NCJSC «S. Seifullin Kazakh Agro Technical Research University»,
Astana, Kazakhstan;

³Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

⁴M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan.

E-mail: saika_8989@mail.ru

STUDY OF THE PROPERTIES OF HUMIC ACIDS SYNTHESIZED FROM BROWN COAL OF THE KUZNETSK AND THE KUMUSKUDUK DEPOSITS

Tyanakh Sairagul — PhD, E.A. Buketov Karagandy University, Karaganda, Kazakhstan,

E-mail: saika_8989@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5343-4695>;

Khamitova Tolkyn Ondirisovna — PhD, acting associate professor, NCJSC «S.Seifullin Kazakh Agro Technical Research University», Astana, Kazakhstan,

E-mail: khamitova.t@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4691-3732>;

Nauanova Ainash Pakhuashovna — Doctor of Biological Sciences, Professor, NCJSC «S.Seifullin Kazakh Agro Technical Research University», Astana, Kazakhstan,

E-mail: nauanova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5250-1961>;

Dana Mykty-Kereevna Ibraimova — Candidate of Chemical Sciences (CSc), Senior Lecturer, Department of analytical, colloid chemistry and technology of rare elements, Faculty of Chemistry and Chemical technology, Al-Farabi Kazakh National University», Almaty, Kazakhstan,

E-mail: dana_kereevna@kaznu.kz <https://orcid.org/0000-0002-1761-9745>;

Darmenbayeva Akmaral Sabetbekkyzy — Associate professor at the Department of Chemistry and Chemical technology, M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan,

E-mail: maral88@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2974-0398>.

Abstract. The article is devoted to the synthesis and comparative analysis of humic acids derived from brown coal from the Kuznetsk and Kumuskuduk deposits. Using advanced analytical techniques, including infrared (IR) spectroscopy, elemental analysis, and thermogravimetric analysis, we evaluated the physicochemical properties of humic acids from these two geological sources. The research revealed significant differences in chemical composition, functional groups, and thermal stability, attributed to the distinct geological formation conditions of each deposit. In particular, variations in carboxyl and hydroxyl group content were observed, impacting the sorption and complexation capabilities of the humic acids. This comparative study highlights the potential of humic acids from both deposits for applications in environmental remediation, agriculture, and

wastewater treatment. The findings provide new insights into the influence of geological factors on the structural characteristics and reactivity of humic acids, thus expanding the possibilities for their practical use and further technological development. This allows us to assess their potential application in various industries, such as agrochemistry, ecology and medicine. Thus, the research results obtained are a significant contribution to the field of coal chemistry and ecology, and can also serve as the basis for further research and development in the field of the use of humic acids as environmentally friendly additives and sorbents.

Keywords: brown coal, humic acids, Kumuskuduk deposit, Kuznetsk deposit, functional groups

Financing. *This research was conducted as part of the targeted funding program for the project IRN BR24992961, titled “Development of new technologies using biological systems for processing coal waste into organo-mineral fertilizer to increase soil fertility and crop productivity”.*

© С. Тянах^{1*}, Т.О. Хамитова², А.П. Науанова², Д.М. -Кереевна³,
А.С. Дарменбаева⁴, 2025.

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан;

²Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті,
Астана, Қазақстан;

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

⁴М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз, Қазақстан.

E-mail: saika_8989@mail.ru

КУЗНЕЦК ЖӘНЕ КҮМІСКҰДЫҚ ҚОҢЫР КӨМІРІНЕН СИНТЕЗДЕЛІП АЛЫНАТЫН ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Тянах Сайрагул — PhD, академик Е.А. Букетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан,

E-mail: saika_8989@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5343-4695>;

Хамитова Толқын Ондирисовна — PhD, агрономия факультеті, С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті, Астана, Қазақстан,

E-mail: khamitova.t@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4691-3732>;

Науанова Айнаш Пахуашовна — биология ғылымдарының докторы, профессор, «С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан, E-mail: nauanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5250-1961>;

Дана Мықты-Кереевна Ибраимова — химия ғылымдарының кандидаты, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Химия және химиялық технология факультеті, Аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасының аға оқытушысы, Алматы, Қазақстан,

E-mail: dana_kereevna@kaznu.kz, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1761-9745>;

Дарменбаева Ақмарал Сабетбекқызы — М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Химия және химиялық технология кафедрасының доценті, Тараз, Қазақстан,

E-mail: maral88@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2974-0398>.

Аннотация. Бұл зерттеу Кузнецк кен орыны және Күмісқұдық кен орындарының қоңыр көмірінен алынған гумин қышқылдарының синтезі мен салыстырмалы талдауына арналады. Жетілдірілген аналитикалық әдістерді, соның ішінде инфрақызыл спектроскопиялық талдау, элементтік талдау және термогравиметриялық талдау әдістерін пайдалана отырып, біз осы екі геологиялық көздерден гумин қышқылдарының физика-химиялық қасиеттерін бағаладық. Зерттеу нәтижесінде әрбір кен орнының геологиялық түзілу жағдайларына байланысты химиялық құрамы, функционалдық топтары және термиялық тұрақтылығы бойынша елеулі айырмашылықтар анықталды. Атап айтқанда, гумин қышқылдарының сорбциялық және комплекс түзу мүмкіндіктеріне әсер ететін карбоксил және гидроксил тобының құрамындағы өзгерістер байқалды. Бұл салыстырмалы зерттеу қоршаған ортаны қалпына келтіруде, ауыл шаруашылығында және ағынды суларды тазартуда қолдану үшін екі кен орнының гумин қышқылдарының әлеуетін көрсетеді. Нәтижелер гумин қышқылдарының құрылымдық сипаттамалары мен реактивтілігіне геологиялық факторлардың әсері туралы жаңа түсініктер береді, осылайша оларды практикалық қолдану және одан әрі технологиялық дамыту мүмкіндіктерін кеңейтеді. Мұндай айырмашылықтар бұрын бұл кен орындары үшін толық зерттелмеген. Сонымен қатар, зерттеу нәтижелері Кузнецк кен орыны және Күмісқұдық кен орындарынан алынған гумин қышқылдарының экологияда, агрохимияда, ауыл шаруашылығында және ағын суларды тазартуда қолдану үшін жоғары әлеуетке ие екенін көрсетті, алайда олардың тиімділігі кен орнына және функционалдық топтардың құрамына байланысты өзгеруі мүмкін. Алынған нәтижелер гумин қышқылдарына негізделген технологияларды дамытуға жаңа мүмкіндіктер ашып, геологиялық факторлардың олардың химиялық құрылымы мен қасиеттеріне әсерін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: қоңыр көмір, гумин қышқылы, Күмісқұдық, Кузнецк кен орны, функционалдық топтар

© С. Тянах^{1*}, Т.О. Хамитова², А.П. Науанова², Д.М. -Кереевна³,
А.С. Дарменбаева⁴, 2025.

¹ Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан;

²Казахский агротехнический исследовательский университет им. Сейфуллина,
Астана, Казахстан;

³Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

⁴Таразский университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан.

E-mail: saika_8989@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ БУРЫ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО И КУМУСКУДУКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Тянах Сайрагул — PhD, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,

E-mail: saika_8989@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5343-4695>;

Хамитова Толкын Ондирисовна — PhD, агрономический факультет, Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина, Астана, Казахстан,
E-mail: khamitova.t@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4691-3732>;

Науанова Айнаш Пахуашовна — доктор биологических наук, профессор, Казахский агротехнический исследовательский университет им. С. Сейфуллина, Астана, Казахстан,
E-mail: nauanova@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5250-1961>;

Дана Мыкты-Кереевна Ибраимова — кандидат химических наук (К.х.н.), старший преподаватель кафедры Аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов химического факультета Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
E-mail: dana_kereevna@kaznu.kz, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1761-9745>;

Дарменбаева Акмарал Сабетбеккызы — доцент кафедры химии и химической технологии, Таразский университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан,
E-mail: maral88@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2974-0398>

Аннотация. Данная статья посвящена синтезу и сравнительному анализу гуминовых кислот, выделенных из бурого угля Кузнецкого и Кумускудукского месторождений. Проводя исследования с использованием современных аналитических методов, таких как инфракрасная спектроскопия, элементный анализ и термогравиметрический анализ, были изучены физико-химические свойства гуминовых кислот, полученных из указанных геологических источников. Исследование выявило значительные различия в химическом составе, функциональных группах и термической стабильности, обусловленные различиями в геологических условиях формирования каждого месторождения. В частности, обнаружены вариации в содержании карбоксильных и гидроксильных групп, которые оказывают влияние на сорбционные и комплексообразующие свойства гуминовых кислот. Проведенное сравнительное исследование подчеркивает перспективность использования гуминовых кислот из обоих месторождений в экологической реабилитации, сельском хозяйстве и очистке сточных вод. Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию воздействия геологических факторов на структурные характеристики и реакционную способность гуминовых кислот, открывая новые возможности для их практического применения и дальнейшего технологического совершенствования. Подобные различия ранее подробно не изучались для этих месторождений. Кроме того, исследование показало, что гуминовые кислоты из обоих месторождений имеют высокий потенциал для использования в экологии, агрохимии, сельском хозяйстве и очистке сточных вод, однако их эффективность может различаться в зависимости от месторождения и состава функциональных групп. Полученные результаты открывают новые перспективы для развития технологий на основе гуминовых кислот и позволяют лучше понять влияние геологических факторов на их химическую структуру и свойства.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые кислоты, Кумускудукское, Кузнецкое месторождение, функциональные группы

Introduction. Kazakhstan ranks among the top ten coal-producing countries in the world, with large deposits of lignite and sub-bituminous coals, especially in regions like Karaganda, Ekibastuz, and the Kumuskuduk fields. These deposits are rich in organic

matter, making them ideal for the extraction of humic acids. The country's vast reserves offer a reliable, cost-effective source of raw material for producing humic substances, positioning Kazakhstan to meet both domestic and international demand. Humic substances are known for their ability to improve soil quality, increase water retention, and remediate polluted soils by binding heavy metals and organic contaminants. Kazakhstan, with its history of industrial activity and mining, faces significant environmental challenges, including soil and water contamination. The extraction and application of humic substances from domestic coal sources offer a promising solution for mitigating environmental degradation, thus stimulating the market for these materials (Polish, 2023; Mendeleev, 2024; Tyanakh et al, 2022).

The market for humic substances derived from coals in Kazakhstan is on an upward trajectory, driven by the country's abundant coal resources and the growing demand for sustainable agricultural and environmental solutions. With continued investment and government support, Kazakhstan is well-positioned to expand its production and export capacity, making humic substances a key contributor to its green economy and environmental initiatives (Margaret et al, 2015). Humic acids (HAs) are essential components of natural organic matter, widely distributed in soils, sediments, and water bodies. These complex, heterogeneous macromolecules are formed by the decomposition of plant and animal material over time and play a crucial role in various environmental and biological processes. Humic acids possess unique physicochemical properties, including the ability to chelate metal ions, adsorb organic pollutants, and enhance soil structure. As a result, they are extensively studied for their potential applications in agriculture, environmental remediation, and industry. Despite the significant interest in humic substances, their properties are influenced by their origin and the conditions under which they are formed, necessitating further research on humic acids derived from different natural sources (Chen Y et al, 1976; Kairbekov et al, 2014).

Brown coal, or lignite, represents a promising raw material for the extraction of humic acids due to its high organic content and relatively low degree of carbonization. The Kuznetsk Basin in the central region of Kazakhstan and the Kumuskuduk region are two significant deposits of brown coal with differing geological and environmental characteristics. While these deposits are abundant, the properties of humic acids synthesized from their brown coal remain insufficiently explored. Understanding the relationship between the source material and the properties of the resulting humic acids is critical for optimizing their use in various practical applications (Kairbekov et al, 2023; Dzheldybaeva et al, 2022).

This study focuses on the synthesis of humic acids from brown coal extracted from the Kuznetsk and Kumuskuduk deposits, with the objective of analyzing and comparing their physicochemical properties. Through detailed characterization, including elemental analysis, functional group identification, and molecular weight distribution, this research aims to elucidate the factors that influence the performance of humic acids derived from these distinct coal sources. The findings of this work are expected to contribute to the development of more efficient humic acid-based products and technologies in agriculture, environmental management, and industrial processes,

while also advancing the fundamental understanding of humic substances from different coal deposits (Kairbekov et al, 2014; Arziev et al, 2002; Feng et al, 2024).

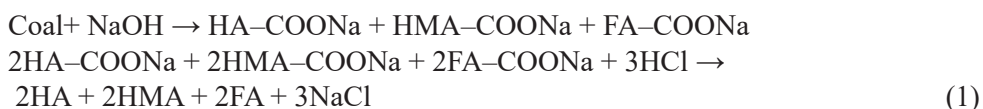
Materials and methods. The physico-chemical characteristics of lignite from different deposits can exhibit substantial variability due to the geological conditions under which it formed, as well as the composition of its organic and mineral constituents. Essential parameters for evaluating lignite's suitability for diverse applications—such as energy production, chemical processing, and environmental protection - include moisture content, ash content, volatile matter yield, and the types of functional groups present.

In this study, lignite samples from the Kumuskudyk and Kuznetsk deposits were examined. These samples represent coal resources with specific physicochemical properties, making them valuable for investigating the extraction of humic acids and assessing their potential applications in fields like agriculture and environmental management. Analyzing these samples provides deeper insights into lignite's composition and structure, along with its reactivity with various agents in the process of humic substance extraction.

The Kumuskudyk coal mine, one of Kazakhstan's largest coal-producing sites, is operated by the joint-stock company "Sat Komir Mining Company." This mine, located in the Bukar Zhyrau district of the Karaganda region approximately 35 km east of Karaganda, primarily produces B-3 lignite. Similarly, the Kuznetsk coal mine, an important coal operation in Kazakhstan under the Kuznetsk company, is situated in the same district and approximately the same distance from Karaganda. The Kuznetsk mine is one of the top ten coal producers in Kazakhstan and is also known for its output of B-3 lignite.

In the initial phase of the study, lignite samples from the Kumuskudyk (KUM) and Kuznetsk (KUZ) deposits were selected as raw materials for humic acid extraction. To enhance surface area and improve the efficiency of humic acid extraction, each sample was pre-ground to a particle size of 0.5–1 mm using a "Vibrotechnik ShKD-6" crusher. Subsequently, the coal samples were dried in an oven at 80°C for 8 hours to eliminate moisture.

Extraction of humic acid from coal using the hydro-alkaline method. Humic acids were extracted from lignite by an alkali extraction method, which involves subsequent precipitation of humic acids from alkaline extracts using hydrochloric acid. This method isolates humic acids through their reaction with NaOH, followed by separation via precipitation, as described by the following equation.



Humic acids were extracted from the coal samples by adding NaOH, followed by precipitation using an acidic reagent. During the extraction, 10.0–20.0 g of coal was accurately weighed to 0.0001 g and placed in a 250 cm³ flask. In the next stage, 100

cm³ of a 4% sodium hydroxide solution was added. The mixture was heated to 80°C and stirred on a shaker for 2 hours. The resulting suspension was filtered or centrifuged to remove undissolved carbon residues, which were subsequently rinsed with a small amount of alkaline solution. The remaining solid carbon was dried and weighed for further analysis. The volume of the filtered solution was recorded, and the humic acid content in the final product was determined (Ismailov et al. 2023; Das et al. 2021; Das et al. 2015).

Humic acid was precipitated by adjusting the pH of the solution to 2-3 using a 5% HCl solution. The mixture was then allowed to settle for 60 minutes, after which the humic acid precipitate was collected on a pre-weighed (blue-strip) filter paper. The precipitate was thoroughly rinsed with distilled water to remove any impurities and residual reagents. Following filtration, the filter paper with the precipitate was carefully removed from the Buchner funnel, folded, and pre-dried. It was then placed in a pre-weighed beaker and dried in an oven at 80°C until a constant weight was achieved, ensuring complete moisture removal and enabling accurate measurement of the humic acid mass obtained (Wells et al. 2015; Ulzhalgas, 2022).

The elemental composition of the samples. The elemental composition of the samples was analyzed using a CHNS-O UNICUBE organic elemental analyzer from Elementar Analysensysteme GmbH (Germany). This analysis was carried out in the laboratory of Nazarbayev University. The analyzer operates on the classic Dumas-Pregl method, which involves combustion of the samples in the presence of an oxidizing agent within an inert gas stream. During the combustion process, oxygen was supplied continuously, leading to the formation of analytical gases such as carbon dioxide (CO₂), water (H₂O), molecular nitrogen (N₂), and sulfur dioxide (SO₂). To ensure precise sample weighing, a Mettler Toledo XPR6U Ultra-Microbalance was investigated. Samples were placed in disposable tin boats with a thickness of less than 0.01 mm and sealed with tweezers to prevent sample loss.

Weight range: suitable for use from micro quantities (<1 mg) to macro quantities (approximately 1 g), with a maximum of 15 mg of organic matter. Element concentration ranges are as follows:

- Carbon (C): up to 14 mg absolute or 0–100% (up to 50 mg in CN mode*).
- Hydrogen (H): up to 2 mg absolute or 0–100%.
- Nitrogen (N): up to 10 mg absolute or 0–100%.
- Sulfur (S): up to 3 mg absolute or 0–100%.
- Oxygen (O*): up to 6 mg absolute or 0–100%.

Accuracy: less than 0.1% absolute composition (for a homogeneous substance), depending on sample type, analysis mode, and configuration. Sample combustion was conducted in a quartz reactor within ELEMENTAR's Unicube analyzer, equipped with a high-temperature-resistant ceramic lining, enabling combustion at temperatures up to 1150°C without the use of catalysts. The oxidation column was maintained at 1150°C, while the reduction column was set to 850°C. Each sample was analyzed in triplicate, and the results were averaged for accuracy. Calibration and verification of the equipment were performed using a sulfonamide standard from Elementar Analysensysteme GmbH.

Tin boats with dimensions of 4x4x11 mm and high-purity gases, helium (99.9999%) and oxygen (99.999%), were used in the measurements. The base standard applied was ASTM D5373, which specifies test methods for determining carbon, hydrogen, and nitrogen in coal samples, as well as carbon in coal and coke samples, using combustion analysis techniques.

Results and discussions. Analysis of the elemental composition of samples.

The carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), sulfur (S), and oxygen (O) content in various samples was determined using a CHNS-O UNICUBE elemental analyzer from Elementar Analysensysteme GmbH. The analysis provided average values for the content of oxygen (O), carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and sulfur (S) in brown coal from the Kuznetsk open-pit mine (sample KUZ-2024) and in the ash produced after its combustion (sample Zola KUZ-2024). The results are presented in Table 1.

Table 1. Average Content of Oxygen (O), Carbon (C), Hydrogen (H), Nitrogen (N), and Sulfur (S) in Brown Coal from the Kuznetsk Open-Pit Mine and in the Ash Resulting from Its Combustion

No	Name	Oxygen (O), %	Carbon (C), %	Hydrogen (H), %	Nitrogen (N), %	Sulfur (S), %
1	Kuz-2024	24.62	56.02	5.085	0	0.155
2	Zola Kuz-2024	11.56	12.33	0.16	0.43	0

Brown coal from the Kuznetsk open-pit mine is notable for its high carbon content (56.02%), indicating a substantial calorific value and suitability as a fuel source. The elevated oxygen (25.07%) and hydrogen (5.085%) levels suggest a significant amount of volatile compounds, contributing to high reactivity and enhanced combustion efficiency. The absence of nitrogen minimizes the risk of nitrogen oxide (NO_x) formation, which is beneficial for its environmental impact. Additionally, the low sulfur content (0.155%) implies a reduced likelihood of sulfur dioxide (SO₂) emissions, though monitoring SO₂ emissions during combustion remains essential to mitigate air pollution.

The ash sample exhibits a marked reduction in oxygen (to 11.56%), carbon (to 12.33%), and hydrogen (to 0.16%) content compared to the original coal, indicating that a substantial portion of oxygen and hydrogen was released as combustion gases, such as carbon dioxide (CO₂) and water vapor (H₂O). The presence of 12.33% carbon in the ash suggests residual organic material, which could support the use of ash as a component in organomineral fertilizers. The nitrogen content of 0.43% in the ash is likely due to the formation of nitrogen compounds (NO_x) during coal combustion in an air atmosphere.

The reduction in oxygen and carbon content following combustion results from the transformation of these elements into gaseous combustion products. The remaining carbon content in the ash at 12.33% reflects incomplete oxidation, which could allow for the potential reuse of the ash. Hydrogen, initially at 5.085% in the coal, is nearly absent (0.16%) in the ash due to its release as water vapor. Sulfur, initially present at 0.155% in the coal, is entirely absent in the ash, suggesting it volatilized during combustion as gaseous compounds, such as sulfur dioxide (SO₂).

The ash produced from the combustion of brown coal shows potential as a component in organomineral soil ameliorants. The residual carbon and nitrogen content

may contribute to enhancing soil fertility and improving soil structure. The absence of sulfur in the ash is advantageous from an environmental perspective, as excessive sulfur content could result in soil acidification. The low hydrogen and oxygen levels in the ash further indicate its predominantly mineral nature, which can positively influence the soil's physical and chemical properties.

In conclusion, the ash derived from brown coal of the Kuznetsk open-pit mine has potential for use in soil improvement. However, further analysis is required to assess the presence of heavy metals and toxic elements to provide a comprehensive evaluation of its suitability for this purpose.

The elemental analysis of brown coal from the Kumuskuduk open-pit mine revealed that its primary components are carbon (C), oxygen (O), hydrogen (H), nitrogen (N), and sulfur (S). According to the data in Table 1, the average carbon content in these samples was 50.855%, reflecting typical characteristics of low-grade brown coal from this region. This level of carbon suggests a relatively high calorific value, as carbon is the primary energy source in fuel combustion. However, the notable oxygen content (25.07%) indicates a high level of moisture and oxygenated compounds, which diminishes the coal's energy efficiency. The results are presented in Table 2.

Table 2. Average content of oxygen (O), carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and sulfur (S) in brown coal from the Kumuskuduk open-pit mine and in the ash produced after its combustion

No	Name	Oxygen (O), %	Carbon (C), %	Hydrogen (H), %	Nitrogen (N), %	Sulfur (S), %
1	Kum-2024	25.07	50.855	5.294	0.455	0.138
2	Zola Kum-2024	11.56	11.14	0.136	0.36	0

The hydrogen content in the sample is 5.294%, which significantly contributes to the calorific value, as hydrogen releases substantial energy upon combustion. Therefore, its presence enhances the fuel's energy potential. The nitrogen content was found to be 0.455%, which is relatively low. This is beneficial for the coal's environmental performance, as higher nitrogen levels can lead to nitrogen oxide (NO_x) emissions during combustion, a source of atmospheric pollution. Additionally, the sulfur content in Kumuskuduk brown coal is 0.138%, which is also low. This low sulfur level makes the coal environmentally preferable, as it minimizes sulfur oxide (SO_x) emissions, reducing the potential for acid rain formation during combustion.

Analysis of the coal ash revealed a notable reduction in carbon content to 11.14%, indicating that a substantial portion of the organic matter was consumed during combustion. Additionally, the minimal levels of hydrogen and sulfur in the ash further confirm their extensive burnout during the combustion process.

The analysis of the elemental composition of brown coal from the Kumuskuduk deposit leads to the following conclusions:

- The coal has a high carbon content (approximately 51%), suggesting a substantial calorific value. However, a relatively high oxygen content (25%) implies significant moisture, potentially reducing the efficiency of its energy use.
- The low sulfur (0.138%) and nitrogen (0.455%) levels contribute to its

environmentally friendly profile, resulting in minimal pollutant emissions during combustion.

- The hydrogen content of 5.294% enhances the coal's calorific value, though moisture and oxygen remain key factors impacting its energy potential.
- Coal ash analysis confirmed an efficient combustion process, evidenced by a high degree of organic burnout and minimal residual elements, such as carbon, hydrogen, and sulfur.

In summary, brown coal from the Kumuskuduk mine shows promise as a fuel source for the energy sector, particularly due to its low sulfur and nitrogen content, which helps to minimize its environmental impact.

The analysis of coal ash composition (sample Zola Kum-2024) suggests its potential for use as a component in organomineral ameliorants. Despite a reduction in carbon content from 50.855% in the original coal to 11.14% in the ash, the remaining carbon in the ash is still significant, indicating the preservation of organic material. This organic component can positively influence soil structure, enhance water retention, and promote the growth of soil microorganisms, which are crucial for improving soil fertility. The nitrogen content (0.36%) in the ash, although low, could contribute to the nitrogen balance of the soil, benefiting plant growth by providing a small but valuable source of this essential nutrient. The absence of sulfur in the ash is beneficial from an environmental perspective, as excessive sulfur content can lead to soil acidification, which harms soil fertility. Thus, the lack of sulfur makes the ash environmentally safe and suitable for use in soil amelioration.

The oxygen content (O) of 11.56% and hydrogen content (H) of 0.136% in the ash indicate the presence of oxidizing components, which may participate in reactions with other substances in the soil. However, these low values suggest that the ash will primarily function as a mineral component, enhancing the physical structure of the soil.

The analytical data for coal ash from the Kumuskuduk coal mine (Zola Kum-2024) suggest its potential as a source of organomineral ameliorants. The ash contains sufficient carbon to enhance soil structure and fertility. Additionally, its low sulfur and nitrogen content renders it suitable for agricultural applications. However, to comprehensively evaluate the ash's agricultural suitability, it is essential to assess the presence of heavy metals and other potentially toxic pollutants. The concentration of these elements could severely restrict the ash's applicability in agronomy and pose risks to both ecosystems and plant health.

Characterization of functional groups. The functional groups in the samples were identified using an FSM 1202 FTIR spectrometer. To prepare the samples, carbon was ground and mixed with potassium bromide (KBr) to form tablets. The spectra were acquired over a wavenumber range of 4000–400 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . The analysis primarily focused on the absorption bands corresponding to specific functional groups, including carboxyl (-COOH), hydroxyl (-OH), aromatic (C=C), as well as aliphatic hydrocarbon (C-H) groups. The results are illustrated in Figure 1.

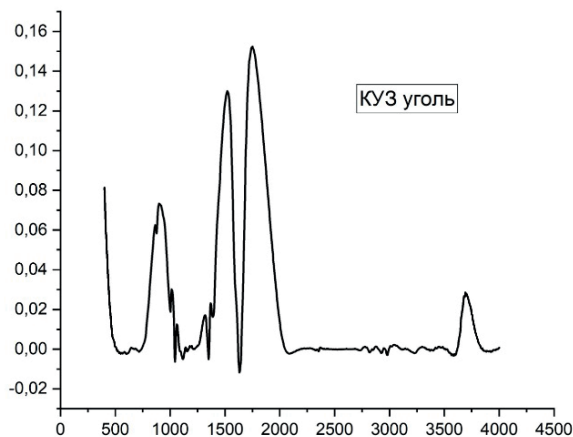


Figure 1 - IR spectrum of the sample

As illustrated in Figure 1, the band in the 3800–3600 cm^{-1} region corresponds to water bound to the coal surface or hydroxyl groups formed during chemical reactions. In the 2000–1600 cm^{-1} range, absorption peaks related to C=O bond vibrations are observed, which can be attributed to carbonyl compounds such as ketones, aldehydes, or carboxyl groups. These bands in coal are likely due to oxygen-containing functional groups involved in oxidation processes. The band between 1600–1300 cm^{-1} is associated with the deformation vibrations of C–H and C=C bonds in aromatic rings. Given that coal contains numerous aromatic structures, this range can provide insights into the aromaticity of the carbon skeleton; stronger bands in this region suggest a higher content of aromatic carbons. The 1000–750 cm^{-1} region may indicate the presence of substituted benzene rings (aromatic hydrocarbons) and C–H in-plane vibrations, as well as vibrations of carbon–oxygen bonds in structures such as ethers or alcohols, if these functional groups are present.

Differential scanning calorimetry (TGA)/DSC analysis. Thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis were conducted using a LABSYSTMEvoTG-DTA/DSC instrument (SETARAM, France) to evaluate the thermal stability of the samples and investigate their decomposition behavior upon heating. Coal samples were placed in aluminum oxide crucibles and subjected to a constant heating rate of 10°C/min in an air atmosphere, reaching a maximum temperature of 800°C. During the analysis, changes in sample mass were continuously recorded, allowing for the determination of the temperatures at which key stages of organic matter decomposition occur. This also facilitated the quantification of moisture, volatile matter, fixed carbon, and ash content. Additionally, TGA provided insights into the stability of the organic components of the coal and its potential reactivity. The results are illustrated in Figure 2.

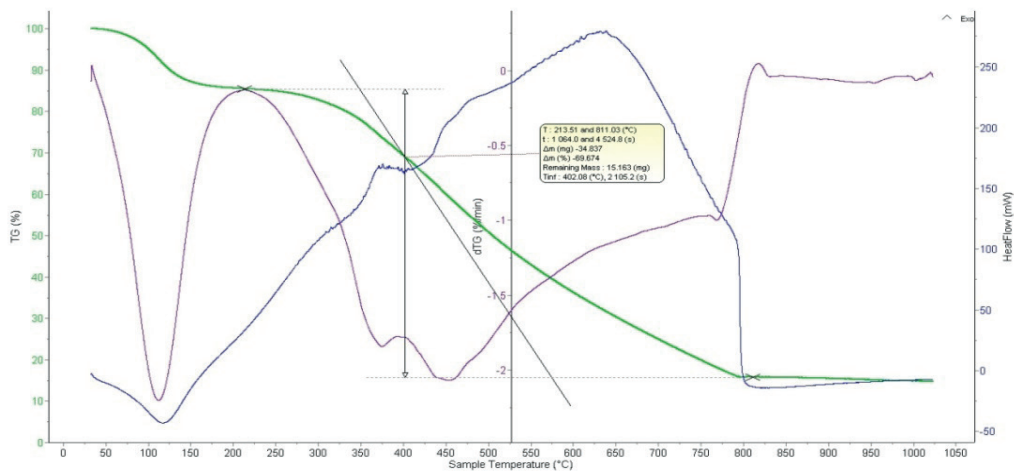


Figure 2 - Results of TG/DSC analysis of Kumuskuduk coal

As shown in Figure 2, the first phase of mass loss occurred between 100–150°C, which is attributed to the evaporation of moisture. The second phase, occurring between 200–400°C, is associated with the release of volatile substances, including low-molecular hydrocarbons and other organic compounds. The third phase, spanning 400–600°C, corresponds to the decomposition of the primary organic matrix of coal, involving the breakdown of complex macromolecules such as humic substances and hydrocarbons. The remaining mass between 600–800°C reflects the mineral content (ash), which was further corroborated by the ash residue observed following the TG analysis.

Characterization of pore sizes and volumes, moisture content, and density. In the course of the experiments, the ash and moisture content of coal samples from the Kumuskuduk (KUM) and Kuznetsk (KUZ) deposits were measured. The results of these analyses are presented in Table 3.

Table 3. Ash and humidity content of the coal samples.

Indicator	KUM	KUZ
Ash content, Aa, %	22	7,4
Humidity, Wa, %	8,24	9,5

The results revealed that the ash content of coal from the Kumuskuduk deposit is 22%, with a moisture content of 8.24%. The volatile substance yield for this sample is 50.86%. In contrast, the coal from the Kuznetsk deposit exhibited a considerably lower ash content of 7.4% and a moisture content of 9.5%. The yield of volatile substances in the Kuznetsk coal samples ranges from 47% to 50%. These findings highlight significant differences in the characteristics of the coals from the two deposits, which could influence the selection of appropriate technologies for their processing and the extraction of humic substances.

Quantitative determination of humic substance yield from coal waste. The experiments resulted in the extraction of humic acids from coal samples of the Kumuskuduk deposit using the alkaline hydrolysis method. From 10 g of Kumuskuduk coal, 0.7 g of humic acids were obtained, corresponding to a yield of 7%. The yield of humic acids for Kuznetsk coal was 6.3%. This made it possible to carry out a more accurate comparison between the two research objects.

In the optimization of humic acid extraction, various process parameters were examined, including alkali solution concentration (1–4%), temperature (20–80°C), and reaction time (30–120 minutes). Experimental results indicated that the most efficient separation of sodium humates occurred with a 4% alkali solution at 80°C for 120 minutes.

Higher alkali concentrations facilitated more complete extraction of humic acids, whereas increasing the temperature above 80°C resulted in a reduction in sodium humate yield (from 4% to 2%) and significant changes in the product composition. This is attributed to the hydrolysis and leaching of carboxyl and polysaccharide fragments, which led to an increased relative content of aromatic structures (up to 44–45%).

Prolonging the reaction time beyond 2 hours did not notably enhance the extraction of humic acids. Therefore, the optimal conditions for humic acid extraction were found to be a 4% alkali solution, 80°C, and a reaction time of 120 minutes.

Spectroscopic analysis of humic substance content and investigation of structural characteristics. Humic acids were extracted from coal samples of the Kumuskuduk and Kuznetsk deposits through alkaline hydrolysis in the course of the experiments. The extracted humic acid samples were subsequently analyzed using infrared (IR) spectroscopy and thermogravimetric (TG) / differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The results are illustrated in Figure 3.

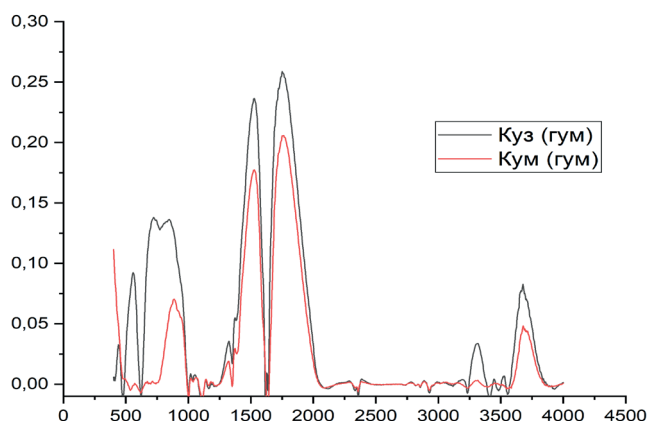
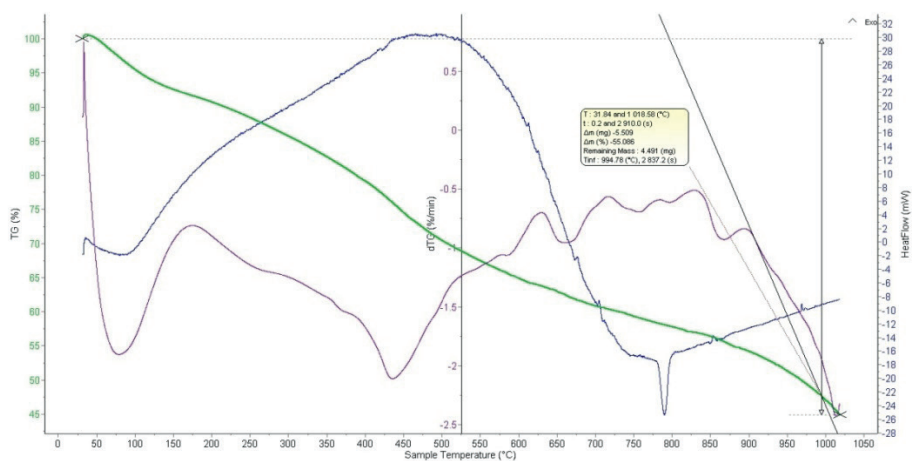


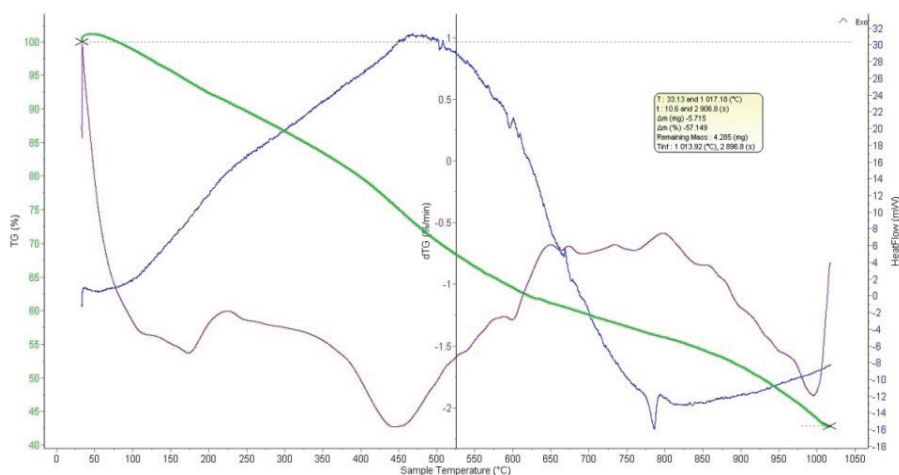
Figure 3- Infrared (IR) spectra of the extracted humic acids

As shown in Figure 3, the absorption band in the 3800–3550 cm^{-1} range corresponds to the vibrations of O–H groups, which are characteristic of hydroxyl groups found in both free water and hydrogen bonds within the structure of humic acids. The 2100–

1600 cm^{-1} range displays absorption bands associated with carboxylic acids, aldehydes, ketones, and esters. The 1600–1250 cm^{-1} region is linked to the vibrations of aromatic C=C bonds, typical of humic acids, which contain aromatic rings in their structure. Deformation vibrations of C–O bonds in carboxylic and phenolic groups may also appear in this range, indicating the presence of complex oxygen-containing functional groups in humic acids. Between 1000–600 cm^{-1} , absorption bands are observed for deformation vibrations of C–H bonds in aromatic rings and C–O–C bond vibrations in esters and ether groups. The low-frequency range of 600–500 cm^{-1} corresponds to out-of-plane vibrations in aromatic systems and deformations of C–C bonds in carbon chains. Thermogravimetric analysis of the humic acids was conducted in an inert atmosphere up to a temperature of 1000°C. The results are illustrated in Figure 4.



(a)



(b)

Figure 4 - Results of TG/DSC analysis of humic acid samples (a) - KUZ; (b) – KUM

As observed from the thermogravimetric analysis curves of the humic acids, in the temperature range of 30–175°C, there is only a minor mass change, likely due to the presence of residual water. The decomposition of the sample occurs in two main stages. The first stage, between 200–500°C, is characterized by the breakdown of volatile substances and functional groups such as carboxyl, phenolic, and methoxyl groups. During this stage, small organic molecules associated with aromatic structures are also decomposed, leading to a significant mass loss. This stage involves the release of water, carbon dioxide, and other low-molecular-weight gases. The second stage, occurring between 550–1000°C, involves the degradation of more stable aromatic structures and condensed polycyclic systems, resulting in further mass loss and the formation of carbon residues. This stage is associated with carbonization, where organic matter is converted into carbon, and the formation of a stable residue similar to coke. These stages illustrate the sequential thermal decomposition of humic acids, from the breakdown of lighter functional groups to the formation of stable carbon structures.

Analysis of the chemical composition of the humic product. Subsequently, the elemental composition of carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), sulfur (S), and oxygen (O) in humic acids (HA) extracted from the brown coals of the Kumuskuduk and Kuznetsk deposits was determined using the CHNS-O UNICUBE elemental analyzer (Elementar Analysensysteme GmbH). This analysis was conducted to assess the elemental composition of the humic acids, providing insights into their chemical properties and potential applications in agriculture.

Table 4 presents the average percentage values of chemical element content in humic acids derived from different deposits.

Table 4. Average content of oxygen (O), carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and sulfur (S) in humic acids

№	Name	Carbon (C), %	Hydrogen (H), %	Nitrogen (N), %	Sulfur (S), %	Oxygen (O), %
1	Humic acid (Kuznetsk)	49.605	3.071	0.93	0.391	45.263
2	Humic acid (Kumuskuduk)	46.69	3.079	0.63	0.172	48.26

Humic acid from the Kuznetsk deposit shows a higher carbon content (49.605%) than that from the Kumuskuduk deposit (46.69%), suggesting a greater degree of aromaticity or polymerization in the organic material of Kuznetsk coals. Hydrogen content is nearly identical in both acids, with 3.071% in Kuznetsk and 3.079% in Kumuskuduk, indicating similar hydrogen-containing structural groups in both samples. Nitrogen content differs between the two, with 0.93% in Kuznetsk humic acid and 0.63% in Kumuskuduk, potentially reflecting a higher presence of amino groups or proteins in the Kuznetsk sample. The sulfur content in Kuznetsk humic acid (0.391%) is significantly higher than in Kumuskuduk (0.172%), possibly due to a higher concentration of sulfide or organic sulfur compounds. Kumuskuduk humic acid has a higher oxygen content (48.26%) compared to Kuznetsk (45.263%), which may indicate a greater presence of carboxyl groups, enhancing the acidity and reactivity of the substance.

The elemental analysis results suggest that humic acid from the Kuznetsk deposit

contains higher levels of carbon, nitrogen, and sulfur, which may indicate a more complex structure and potentially distinct properties compared to humic acid from the Kumuskuduk deposit, characterized by a higher oxygen content. These compositional differences likely stem from variations in the coal formation conditions at these deposits and may influence their respective application areas.

Humic acid from the Kuznetsk deposit is the most suitable for producing organomineral ameliorants. Key reasons include:

- **High carbon content (49.605%):** Carbon forms the organic backbone of humic acids, with a high concentration indicating greater aromaticity and polymerization, enhancing the stability of the organic phase in soil. This structure supports long-term soil improvement and boosts fertility.

- **Elevated nitrogen content (0.93%):** Nitrogen is essential for plant nutrition, and its higher concentration in Kuznetsk humic acids enhances their utility in organomineral fertilizers and ameliorants. This nitrogen content promotes plant growth and optimizes soil agrochemical properties.

- **Sulfur content (0.391%):** Although high sulfur can be unfavorable in some cases, it benefits organomineral ameliorants by supporting amino acid and enzyme synthesis crucial for plants, thus enhancing nutrient availability.

In summary, the balanced composition of Kuznetsk humic acid—with its elevated carbon, nitrogen, and sulfur levels—makes it ideal for organomineral ameliorants, improving soil properties and supplying essential nutrients to plants.

Conclusion. The study of lignite from the Kuznetsk and Kumuskuduk deposits yielded valuable insights into their physicochemical characteristics, highlighting their potential for various industrial applications. Key properties, including ash content, moisture, and volatile matter, support the suitability of these coals for use in energy production and industrial processes.

The analysis revealed that lignite from both deposits exhibits low ash content and high volatile matter yield, making it promising for thermal processing techniques such as gasification and pyrolysis. These properties indicate its high potential as a raw material source for the chemical industry, particularly in the production of synthetic gases and liquid hydrocarbons. Elemental analysis, combined with infrared (IR) spectroscopy and thermogravimetric (TG) analysis, provided critical data on the chemical composition and structure of the coals, identifying key functional groups and elemental contents relevant to their industrial potential.

Additionally, humic acids were extracted from coal samples from both deposits using alkaline hydrolysis and further analyzed through elemental analysis, IR spectroscopy, and TG/DSC analysis. The comparative analysis of the physicochemical properties of humic acids from these brown coals revealed substantial differences attributable to the distinct geological formation conditions of the deposits.

Based on the research conducted on humic acids synthesized from brown coals of the Kuznetsk and Kumuskuduk deposits, significant differences in their elemental composition and structural properties were identified. The Kuznetsk-derived humic acid demonstrated higher carbon, nitrogen, and sulfur content, suggesting a more complex molecular structure, with increased aromaticity and polymerization, which

are beneficial for soil stability and fertility enhancement. Conversely, humic acid from the Kumuskuduk deposit exhibited higher oxygen content, potentially contributing to greater reactivity in soil applications.

These compositional differences indicate that humic acid from the Kuznetsk deposit is particularly promising for the production of organomineral ameliorants, as its balanced elemental profile enhances its potential as a soil conditioner and nutrient source. The findings of this study highlight the importance of deposit-specific characteristics in determining the suitability of humic acids for various agricultural and environmental applications. Further research could focus on the application-specific performance of these humic acids in soil ecosystems to validate and optimize their use in agronomy.

Литература

Baikenov M.I., S. Tyanakh, Ma Feng-Yun, Gulmaliev A.M., Makasheva A.M., Khamitova T.O. & Malyshev V.P. (2024) Viscosity model for the middle fraction of Atasu-Alashankou oil sludge, *Mendelev Communications*. — Vol. 34(3). — P. 446-449. DOI 10.1016/j.mencom.2024.04.043

Chen Y., Banin A., Schnitzer M. (1976) Use of the scanning electron microscope for structural studies on soil and soil components, *Scanning electron microscopy. Part 3: Proceeding of the workshop on techniques for particulate matter studies on SEM*. — P.425 - 432. (in English)

Das, T., et al. (2015). Characterizations of Humic Acid Isolated from Coals of Two Nagaland, Coalfields of India in Relation to Their Origin. *Journal of the Geological Society of India*. — Vol. 86(4). — 468-474. DOI:10.1007/s12594-015-0334-0.

Das T., et al. (2021) Coal-Derived Humic Acid for Application in Acid Mine Drainage (AMD) Water Treatment and Electrochemical Devices. *International Journal of Coal Science & Technology*. — Vol. 8(6). — P. 1479-1490. DOI:10.1007/s40789-021-00441-5

Dzheldybaeva I.M., Kairbekov Z.K., Maloletnev A.S., Abil'mazhinova D.Z., Suimbaeva S.M. (2022) Physicochemical and Antioxidant Properties of Humic Substances from Coals of the Oy-Karagay and Kiyakty Deposits in the Republic of Kazakhstan, *Solid Fuel Chemistry*. — Vol. 56. — P. 471-477. DOI 10.3103/S0361521921060033

Feng, X., et al. (2024). Preparation of Humic Acid from Weathered Coal by Mechanical Energy, Activation and Its Properties. *Minerals*. — Vol. 14(7). DOI:10.3390/min14070648.

Ismailov B., et al. (2023). Methods for Obtaining Phosphorus-Containing Fertilizers Based on Industrial Waste. *Inorganics*. — 2023. — Vol 11(6). — P.224. <https://doi.org/10.3390/inorganics11060224>

Kairbekov Zh.K., Suimbaeva S.M., Dzheldybaeva I.M., Kairbekov A.Zh., Abil'Mazhinova D.Z. (2023) Antioxidant Activity and Bioavailability of Humic Substances of Low-Mineralized Sulphide Mud, *Engineered Science*. — № 25. — P. 941-948. DOI 10.30919/es941

Kairbekov Zh.K., Toktamysov M.T., Zhalgasuly N., Eshova Zh.T.(2014) *Kompleksnaya pererabotka burykh uglei Tsentral'nogo Kazakhstana (Integrated Processing of Brown Coal from Central Kazakhstan)*, Almaty: Izd. KazNU..

Margaret Suárez Muñoz, Clara Melián Rodríguez, Alina Gelen (2015) Rudnikas and other autors. Physicochemical characterization, elemental speciation and hydrogeochemical modeling of river and peloid sediments used for therapeutic uses, *Applied Clay Science*. — Vol. 104. — P. 36-47. DOI 10.1016/j.clay.2014.11.029

Tyanakh S., Baikenov M.I., Gulmaliev A.M., Ma, Feng-Yun, Musina G., Khamitova T.O., & Bolatbay A.N. (2022) Kinetics of Thermolysis of a Low-Temperature Tar in the Presence of a Catalyzer Agent with Deposited Metals, *Bulletin of the University of Karaganda Chemistry*. — № 4(108). — P. 89-98. DOI 10.31489/2022Ch4-4-22-19

Tyanakh S., Baikenov M.I., Ma Feng Yun, Khamitova T.O., Balpanova N.Zh., Tulebayeva B., Kyzkenova A., Karimova A.B., Rakhimzhanova N.Zh., Kochegina E.V. (2023) Kinetic of oil sludge thermolysis process in presence of nickel, cobalt and iron-supported microsilicate, *Polish Journal of Chemical Technology*. — Vol. 23(3). — P.101-109. DOI 10.2478/pjct-2023-0030

Ulzhalgas Nazarbek, Perizat Abdurazova, Yerkebulan Raiymbekov (2022) Extraction and Characterization of Humic Acid Based on Coal Mining Waste, *Chem. Eng. Technol.* — V. 45. — No. 6. — P.1133–1140 DOI: 10.1002/ceat.202200038 8(6), 1479-1490. DOI:10.1007/s40789-021-00441-5.

Wells L., Smith, T. J. (2015) *Statistical Methods for Chemists: An Introduction to Data Analysis*. Journal of Chemical Education. — Vol. 92. — no. 6. — P. 1051-1058.

Арзиев Ж.А. (2002) Угли Кыргызстана как основа для получения гуминовых удобрений и стимуляторов роста растений, *Современные проблемы науки и техники: Сб. научн. тр. региональной научн. - теорет. конф., Жалалабатский гос.техн.ин-т.- Жалалабат.* — Ч. 1. — С. 34-38.

Каирбеков Ж.К. (2014) *Переработка твердых горючих ископаемых*, Книга, - Алматы: типография «BTS print». — 260 с.

References

Baikenov M.I., S. Tyanakh, Ma Feng-Yun, Gulmaliev A.M., Makasheva A.M., Khamitova T.O. & Malyshev V.P. (2024) Viscosity model for the middle fraction of Atasu-Alashankou oil sludge, *Mendeleev Communications.* — Vol. 34(3). — P.446-449. DOI 10.1016/j.mencom.2024.04.043 (in English)

Chen Y., Banin A., Schnitzer M. (1976) Use of the scanning electron microscope for structural studies on soil and soil components, *Scanning electron microscopy. Part 3: Proceeding of the workshop on techniques for particulate matter studies on SEM.* — P.425 - 432.

Das, T., et al. (2015). Characterizations of Humic Acid Isolated from Coals of Two Nagaland, Coalfields of India in Relation to Their Origin. *Journal of the Geological Society of India.* — Vol. 86(4). — 468-474. DOI:10.1007/s12594-015-0334-0. (in English)

Das T., et al. (2021) Coal-Derived Humic Acid for Application in Acid Mine Drainage (AMD) Water Treatment and Electrochemical Devices. *International Journal of Coal Science & Technology.* — Vol. 8(6). — P. 1479-1490. DOI:10.1007/s40789-021-00441-5 (in English)

Dzheldybaeva I.M., Kairbekov Z.K., Maloletnev A.S., Abil'mazhinova D.Z., Suimbaeva S.M. (2022) Physicochemical and Antioxidant Properties of Humic Substances from Coals of the Oy-Karagay and Kiyakty Deposits in the Republic of Kazakhstan, *Solid Fuel Chemistry.* — Vol. 56. — P. 471-477. DOI 10.3103/S0361521921060033 (in English)

Feng, X., et al. (2024). Preparation of Humic Acid from Weathered Coal by Mechanical Energy, Activation and Its Properties. *Minerals.* — Vol. 14(7). DOI:10.3390/min14070648 (in English)

Ismailov B., et al. (2023). Methods for Obtaining Phosphorus-Containing Fertilizers Based on Industrial Waste. *Inorganics.* — 2023. — Vol 11(6). — P.224. <https://doi.org/10.3390/inorganics11060224> (in English)

Kairbekov Zh.K., Suimbaeva S.M., Dzheldybaeva I.M., Kairbekov A.Zh., Abil'Mazhinova D.Z. (2023) Antioxidant Activity and Bioavailability of Humic Substances of Low-Mineralized Sulphide Mud, *Engineered Science.* — № 25. — P. 941-948. DOI 10.30919/es941 (in English)

Kairbekov Zh.K., Toktamysov M.T., Zhalgasuly N., Eshova Zh.T.(2014) *Kompleksnaya pererabotka burykh uglei Tsentral'nogo Kazakhstana (Integrated Processing of Brown Coal from Central Kazakhstan)*, Алматы: Izd. KazNU. (in English)

Margaret Suárez Muñoz, Clara Melián Rodríguez, Alina Gelen (2015) Rudnikas and other autors. Physicochemical characterization, elemental speciation and hydrogeochemical modeling of river and peloid sediments used for therapeutic uses, *Applied Clay Science.* — Vol. 104. — P. 36-47. DOI 10.1016/j.clay.2014.11.029 (in English)

Tyanakh S., Baikenov M.I., Gulmaliev A.M., Ma, Feng-Yun, Musina G., Khamitova T.O., & Bolatbay A.N. (2022) Kinetics of Thermolysis of a Low-Temperature Tar in the Presence of a Catalyst Agent with Deposited Metals, *Bulletin of the University of Karaganda Chemistry.* — № 4(108). — P. 89-98. DOI 10.31489/2022Ch4/4-22-19 (in English)

Tyanakh S., Baikenov M.I., Ma Feng Yun, Khamitova T.O., Balpanova N.Zh., Tulebayeva B., Kyzkenova A., Karimova A.B., Rakhimzhanova N.Zh., Kochegina E.V. (2023) Kinetic of oil sludge thermolysis process in presence of nickel, cobalt and iron-supported microsilicate, *Polish Journal of Chemical Technology.* — Vol. 23(3). — .101-109. DOI 10.2478/pjct-2023-0030 (in English)

Ulzhalgas Nazarbek, Perizat Abdurazova, Yerkebulan Raiymbekov (2022) Extraction and

Characterization of Humic Acid Based on Coal Mining Waste, Chem. Eng. Technol. — V. 45. — No. 6. — P.1133–1140 DOI: 10.1002/ceat.202200038 8(6), 1479-1490. DOI:10.1007/s40789-021-00441-5 (in English)

Wells L., Smith, T. J. (2015) Statistical Methods for Chemists: An Introduction to Data Analysis. Journal of Chemical Education. — Vol. 92. —no. 6. — P. 1051-1058 (in English)

Arziev Zh.A. Ugli Kyrgyzstana kak osnova dlja poluchenija guminovyh udobrenii i stimulatorov rosta rastenii, Sovremennye problemy nauki i tehniki: Sb. nauchn. tr. regional'noi nauchn. - teoret. Konf, Zhalalabatskii gos.tehn.in-t [Coals of Kyrgyzstan as a Basis for the Production of Humic Fertilizers and Plant Growth Stimulators, Modern Problems of Science and Technology: Proceedings of the Regional Scientific and Theoretical Conference, Jalal-Abad State Technical Institute.]. Zhalalabat, 2002. — № 1. — P.34 - 38. (in Russian)

Kairbekov Zh.K. (2014). Pererabotka tverdyh gorjuchih iskopaemyh, Kniga [Processing of Solid Fossil Fuels]. — Almaty: tipografiya «BTS print», 2014. — P. 260] (in Russian)

© A.A. Turgunbaeva¹, G.N. Gemejiyeva², N.A. Sultanova¹, 2025.

¹ NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan;

²RSE on the REM «Institute of Botany and Phytointroduction» FWC of the Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan,

Almaty, Kazakhstan.

*E-mail: ayman_88@mail.ru

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE CHLOROFORM EXTRACT OF *RHEUM TATARICUM* L. f. BY GAS-CHROMATOGRAPHY

Turgunbaeva Aiman Akulkuzu — PhD student, Departments of Chemistry, NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan,

E-mail: ayman_88@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0008-8577-7498>;

Gemejiyeva Nadezhda Gennadyevna — doctor of biological sciences (D. Sc.), Professor, head of the plant resources laboratory, Republican State Enterprise on the Right of Economic Management “Institute of Botany and Phytointroduction” of the Committee of Forestry and Wildlife of the Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan,

E-mail: ngemed58@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7317-2685>;

Sultanova Nurgul Adaybayevna — Doctor of chemical sciences, Professor, Department of Chemistry, NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan,

E-mail: nureu@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7970-9105>.

Abstract. For the first time, a study was conducted on the chemical composition of the aerial and underground parts of *Rheum tataricum* L. f. (family Polygonaceae Juss.) using gas chromatography. The analysis was carried out on an Agilent 7890A gas chromatograph coupled with an Agilent 5975C mass-selective detector. Data processing was performed using GC-MSD Data Analysis software, with compound identification based on the NIST08 electronic library database. Plant material was collected in the Yenbekshikazakh district of the Almaty region during the vegetation and budding phases. A total of 64 chemical components were identified, of which 12 were found in the aerial parts and 5 in the underground parts. In the aerial parts, the predominant groups were ethers (23.50%), alkanes (15.98%), and fatty acids (5.38%). In contrast, the underground parts were dominated by phenolic compounds, accounting for 92.64% of the total content. Overall, 51.50% of the compounds in the aerial parts and 99.99% in the underground parts were identified using the electronic database. The major compounds in the aerial parts of *Rheum tataricum* L. f. (dodecoxymethyl)oxirane (1) – 23.50%, heptadecane (9) – 10.17%, tetradecane (5) – 4.52%, hexadecanoic acid (2) – 3.91%. In

the underground parts, the dominant compounds were: rhododendrol (15) – 74.63%, raspberry ketone (14) – 16.58%, 4,4'-dihydroxy-3,5-dimethoxybenzohydrazide (16) – 5.62%. As a result of this investigation, six compounds (1, 6, 8, and 15–17) were identified for the first time in the *Rheum L.* genus. In addition, four compounds (7, 12–14) were reported for the first time in *Rheum tataricum L. f.*

Key words: *Rheum tataricum L. f.*, aerial part, underground part, chloroform extract, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

© А.А. Тургунбаева¹, Н.Г. Гемеджиева², Н.А. Султанова¹, 2025.

¹«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ,

Астана, Қазақстан;

²ҚР ЭТРМ ОШЖДК «Ботаника және фитоинтродукция институты» ШЖҚ РМК

Алматы, Қазақстан.

*E-mail: ayman_88@mail.ru

***RHEUM TATARICUM L. f.* ӨСІМДІГІНІҢ ХЛОРОФОРМ СЫҒЫНДЫСЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ГАЗ ХРОМАТОГРАФИЯ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ**

Тургунбаева Айман Асылкызы — PhD докторант, Химия кафедрасы, «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан,

E-mail: ayman_88@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0008-8577-7498>;

Гемеджиева Надежда Геннадьевна — биология ғылымдарының докторы, профессор, Өсімдік ресурстар зертханасының меңгерушісі, Қазақстан Республикасының Экология және табиғи ресурстар министрлігі Орман шаруашылығы және жануарлар дүниесі комитетінің "Ботаника және фитоинтродукция институты" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны, Алматы, Қазақстан,

E-mail: ngemed58@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7317-2685>;

Султанова Нүргүл Адайбайқызы — химия ғылымдарының докторы, Химия кафедрасының профессоры, «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан,

E-mail: nureu@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7970-9105>.

Аннотация. *Rheum tataricum L. f.* (Polygonaceae Juss. тұқымдасы) өсімдігінің (жер үсті және жер асты бөліктері) химиялық құрамы алғаш рет газ хроматография әдісімен зерттелді. Талдау Agilent 7890A газдық хроматографы және Agilent 5975C масс-селективті детектордың көмегімен жүргізілді. Алынған мәліметтер GS-MSD DataAnalysis бағдарламалық жасақтамасы арқылы өңделіп, NIST08 электронды мәліметтер базасы негізінде сәйкестендірілді. Зерттелген өсімдік *Rheum tataricum L. f.* Алматы облысы, Еңбекшіқазақ ауданында, өсімдіктің көктеу және бүршіктену кезеңдерінде жиналды. Зерттеу нәтижесінде барлығы алпыс төрт компонент анықталды, олардың он екісі жер үсті бөлігінде, ал бесеуі жер асты бөлігінде табылған. Өсімдіктің жер үсті бөлігінде ең көп мөлшерде жай эфирлер (23.50%), алкандар (15.98%) және май қышқылдары (5.38%) табылды. Ал жер асты бөлігінде фенолдық қосылыстар басым болып, олардың үлесі 92.64%-ды құрады. Табиғи компоненттердің жалпы құрамы жер үсті бөлігінде

51.50%, ал жер асты бөлігінде 99.99% электрондық NIST 08 кітапханамен идентификацияланды. *Rheum tataricum* L. f. өсімдігінің жер үсті бөлігінде басым анықталған қосылыстар (додекоксиметил)оксиран (1) – 23.50%, гептадекан (9) – 10.17%, тетрадекан (5) – 4.52% және гексадекан қышқылы (2) – 3.91%. Жер асты бөлігінде басым қосылыстар: рододендрол (15) – 74.63%, таңқурай кетоны (14) – 16.58% және 4,4-гидрокси-3,5-диметоксибензогидразид (16) – 5.62%. Зерттеу нәтижесінде *Rheum* L. туысы үшін бұрын сипатталмаған алты қосылыс (1, 6, 8 және 15-17) алғаш рет анықталды. Сонымен қатар, *Rheum tataricum* L. f. түрінен бұдан бұрын идентификацияланбаған қосымша төрт қосылыс (7, 12-14) табылды.

Түйін сөздер: *Rheum tataricum* L. f., жер үсті бөлік, жер асты бөлік, хлороформ сығындысы, газ хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС)

© А.А. Тургунбаева¹, Н.Г. Гемеджиева², Н.А. Султанова¹, 2025.

¹НАО «Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева»,
Астана, Казахстан;

²РГП на ПХВ «Институт ботаники и фитоинтродукции» КЛХЖМ МЭПР РК,
Алматы, Казахстан.

*E-mail: ayman_88@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ХЛОРОФОРМНОГО ЭКСТРАКТА *RHEUM TATARICUM* L.f. МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Тургунбаева Айман Акылкызы — докторант кафедры химии Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,

E-mail: ayman_88@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0008-8577-7498>;

Гемеджиева Надежда Геннадьевна — доктор биологических наук, профессор, заведующая лабораторией растительных ресурсов, РГП на ПХВ «Институт ботаники и фитоинтродукции» Комитета лесного хозяйства и животного мира Министерства экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, Алматы, Казахстан,

E-mail: ngemed58@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7317-2685>;

Султанова Нургуль Адайбаевна — доктор химических наук, профессор кафедры Химии, НАО "Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева", Астана, Казахстан,

E-mail: nureu@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7970-9105>.

Аннотация. Впервые проведено исследование химического состава растения *Rheum tataricum* L. f. надземной и подземной части семейства Polygonaceae Juss. с использованием метода газовой хроматографии. Анализ осуществлен с помощью газового хроматографа Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C. Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения GC-MSD Data Analysis, на основе электронной базы данных NIST08. Исследуемое растительное сырьё заготовлено в Енбекшиказахском районе Алматинской области в фазах вегетации и бутонизации. В результате исследования выявлено 64 компонента, из которых 12 идентифицированы в надземной, и 5 – в подземной части растения. В наибольших количествах в надземной части

содержались простые эфиры (23.50%), алканы (15.98%) и жирные кислоты (5.38%). В подземной части растения основную долю составляли фенольные соединения (92.64%). Состав природных компонентов идентифицирован на 51.50% (в надземной части) и на 99.99% (в подземной части) в соответствии с базой данных электронной библиотеки. Доминирующими соединениями в надземной части *Rheum tataricum* L.f. являлись: (додекоксиметил) оксиран (1) – 23.50%, гептадекан (9) – 10.17%, тетрадекан (5) – 4.52% и гексадекановая кислота (2) – 3.91%, а в подземной части – рододендрол (15) – 74.63%, кетон малины (14) – 16.58% и 4,4-гидрокси-3,5-диметоксибензогидразид (16) – 5.62%. В результате проведённого исследования впервые идентифицированы шесть соединений (1, 6, 8, 15–17) ранее не описанных для рода *Rheum* L. Для *Rheum tataricum* L. f. наряду с перечисленными дополнительно обнаружены четыре соединения (7, 12–14).

Ключевые слова: *Rheum tataricum* L. f., надземная часть, подземная часть, хлороформный экстракт, газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС)

Кіріспе. *Rheum tataricum* L. f. рауғашы – республика аумағындағы шаруашылық үшін маңызды рауғаш түрлерінің бірі. Оның мол қоры Арал маңында, Балқаш маңының оңтүстігінде және Батыс Қазақстанда анықталған (Кашкарова, 1963; Джубанов, 1986.) Татар рауғашы (*Rheum tataricum* L. f.) – жазықтар мен шөлдерде кеңінен кездесетін көпжылдық шөптесін эфемерлі өсімдік. Тамырсабағы тік, қоңыр-қызыл қынапты. Сабақтары 2-3 дана, мықты, жолақты және қуыс, биіктігі 45–50 см, ортасынан қалың бұтақтанып, кең гүлшоғырын түзеді. Жапырақтары ірі, дөңгелек және бұдыр, үш тамырлы, жүрек тәрізді түбі бар. Гүлдері ақшыл сары, ұсақ. Жемістері – үш қырлы, жүрек тәрізді, ұсақ әжімді, қоңыр-қызыл, күңгірт қанатты жаңғақшалар. Сәуір-мамыр айларында гүлдейді, мамыр-шілде айларының басында жеміс береді (Лекарственные растения Казахстана и их использование, 1996). Еліміздің шөлді аймақтарынан жиналған *R. tataricum* үлгілерінде флавоноидтар, катехиндер мен таниндер (Чумбалов et al., 1967), стильбендер (Samarpito et al., 2003), және бос әрі байланысқан көмірсулар (Чумбалов et al., 1966), табылған.

Соңғы он жылдағы өсімдіктің химиялық құрамының талдауына арналған ғылыми зерттеулер саны аз, әсіресе хлороформ сығындысының құрамына негізделген жұмыстар сирек. Шетелдік ғалымдардың зерттеу жұмыстарында бұрын *Rheum* L. туысына жататын өсімдіктердің басқа түрлерінің хлороформ және этанол-хлороформ сығындыларынан антрахинондар (алоэ-эмодин, реин, эмодин, хризофанол, фусцион) бөлініп алынған (Liu et al., 1999; Yuan et al., 2016). *Rheum emodi* Wall. өсімдігінің хлороформ сығындысының бактериялар мен саңырауқұлақтарға қарсы әсері және құрамы зерттелген. Нәтижесінде құрамында эмодин бар екендігі анықталған (Rolta et al., 2022). Қазақстанның шөлді аймақтарынан жиналған *R. tataricum* L. үлгілерінен LC-MS/MS әдісімен зерттеу нәтижесінде 2-арил-4Н-хромен-4-ондар және хин, галл және хлороген қышқылдарының мөлшері анықталған (Amangeldinova, et al., 2024).

Rheum tataricum L.f. өсімдігінің липофильді компоненттерін зерттеуді

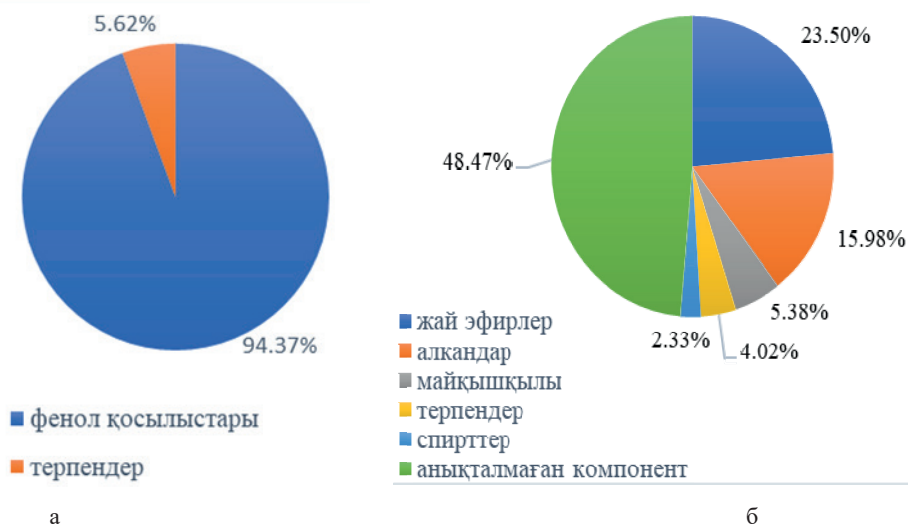
жалғастыра отырып, біз бұл жұмыста хлороформ сығындысының жер үсті және жер асты бөліктерінің химиялық құрамын зерттедік.

Материалдар және әдістер. *Rheum tataricum* L.f. өсімдігінің жер асты бөлігі вегетация кезеңінде - бүршік жарудың бастапқы сатысында, Алматы облысы, Еңбекшіқазақ ауданы, Көкпек ауылынан шығысқа қарай 8 км жерде орналасқан Сюгатин аңғарында жиналды. *Rheum tataricum* L.f. өсімдігінің гербарийлік үлгісі Ж.Ж. Қаржаубекова мен Р.Б. Арыспаева тарапынан жиналып, осы түрге жататындығы Н.Г. Гемеджиевамен анықталды. Үлгі Алматы қаласындағы Қазақстан Республикасының Ботаника және фитоинтродукция институтының гербарийінде (АА) 2197/25 тіркеу нөмірімен сақтаулы.

Өлшемі 5-7 мм ұнтақталған 20 г *Rheum tataricum* L. f. өсімдігінің жер асты және жер үсті бөліктерінің этанол және гексанмен өңделген сығындысына 250 мл хлороформ (х.ч. ТУ 2631-066-44493179-01 ООО НПП «Гамма») құйып, майлы моншада 80-100 °С температурада 7-8 сағат қайнатылды. Алынған сығынды Rotavapor R-II айналмалы буландырғышта 45-50°С су моншасының температурасын қоса отырып концентрлену жүргізілді. Жер үсті бөлікте 34 мг жер асты бөлікте 50 мг экстрактивті заттар бөлініп алынды.

Газды хроматограф Agilent 7890A, Agilent 5975C масс-селективті детектормен. Талдау келесі шарттарда жүргізілді: баған түрі – Rtx DNA-50, баған ұзындығы – 50 м; баған диаметрі – 0,20 мм; баған адсорбентінің қалыңдығы – 0.5 мкм, буландырғыш температурасы – 280 °С, баған температурасы – 60-300 °С, бағанды қыздыру жылдамдығы – 8 °С/мин, ион көзінің температурасы – 230°С, квадрупольды конденсатор температурасы – 150°С, газ-тасымалдаушы – гелий, бағандағы газ қысымы – 13.8 кПа, ағынды бөлу режимінде 0.2 мкл көлем үлгі енгізілді. Масс-спектрлерді тіркеу сканерлеу негізінде жүргізіліп, NIST 08 -электрондық кітапхана деректерімен сәйкестендірілді. Фракциялардың құрамы шыңдардың салыстырмалы ауданы әдісімен есептелді. Талдау уақыты – жер үсті бөлік үшін 41 минут, жер асты бөлік үшін 32 минутты құрады. Нәтижелерді өңдеу GS-MSD DataAnalysis бағдарламасының көмегімен автоматты түрде жүргізілді.

Нәтижелер мен талқылаулар. *Rheum tataricum* L. f. өсімдігінің хлороформ сығындысының жер үсті бөлігінде жалпы саны 64 компонент табылып, оның 12 идентификацияланды, ал жер асты бөлігінде 5 құрамдас бөлік анықталды. Өсімдіктің хлороформ сығындысында химиялық қосылыстар класының салыстырмалы үлесі арасындағы айырмашылық айқын: жер үсті бөлікте жай эфирлер (23.50%), алкандар (15.98%), май қышқылы (5.38%), терпендер (4.02%) және спирттер (2.33%), жер асты бөлікте фенол қосылыстары (94.37%) және терпендер (5.62%) құрайды. Деректер 1-суретте көрсетілген.



1 – сурет. *Rheum tataricum* L. f. хлороформ сығындысындағы жер үсті (а) және жер асты (б) бөліктерінің химиялық құрамының салыстырмалы үлесі.

Хлороформ сығындысының талдау нәтижесінде өсімдіктің жер үсті бөлігінде 2 (додекоксиметил) оксиран (1) – 23.50%, гептадекан (9) – 10.17%, тетрадекан (5) – 4.52%, гексадекан қышқылы (2) – 3.91% жоғары мөлшерді құрады. Зерттеу нәтижесінде идентификацияланған компоненттердің мәліметтері 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1. *Rheum tataricum* L. f. өсімдігінің жер үсті бөлігінің хлороформ сығындысының құрамы

Қосылыс атауы	Молекулалық формуласы	Молекулалық массасы	Сақталу уақыты, мин	Мөлшері, %	Кітапханалық массе-спектрмен сәйкестік дәрежесі, %
2 (додекоксиметил) оксиран (1)	$C_{15}H_{30}O_2$	242	3.35	23.50	87
гексадекан қышқылы (2)	$C_{16}H_{32}O_2$	256	27.24	3.91	83
9Z, 12Z, 15Z -октадекатриен қышқылы (3)	$C_{18}H_{30}O_2$	278	29.93	1.47	95
γ-ситостерол (4)	$C_{29}H_{50}O$	414	37.45	0.58	95
тетрадекан (5)	$C_{14}H_{30}$	198	37.85	4.52	95
цис-13-докозенамид (6)	$C_{22}H_{43}NO$	337	38.29	0.29	87
3,7,11-триметил-2,6,10-додекатриен-1-ол (7)	$C_{15}H_{26}O$	222	39.21	0.56	72
1-гептакозаноол (8)	$C_{27}H_{56}O$	397	39.97	2.33	90
гептадекан (9)	$C_{17}H_{36}$	240	40.16	10.17	95
нонадекан (10)	$C_{19}H_{40}$	269	40.28	0.83	86

стигмаст 4-ен-3-он (11)	$C_{29}H_{48}O$	413	41.04	2.31	83
γ -токоферол (12)	$C_{28}H_{48}O_2$	417	41.77	0.57	93
Жалпы				99.97	
Анықталған компонент				51.50	
Анықталмаған компонент				48.47	

Rheum ribes L. өсімдік сығындысының эфир майларының химиялық құрамын *Trichomonas vaginalis* паразиттерге белсенділігін зерттеген жұмыста негізгі компоненттер алкандар, 9,12,15-октадекатриен қышқылы екені дәлелденген (Naemi et al., 2014). Өсімдік құрамынан бұрын 2 (додекоксиметил) оксиран (1) - және *цис*-13-докозенамид (6) қосылыстары табылмаған.

Жер асты бөлігінде рододендрол (15) 74.63 %, таңқурай кетоны (14) – 16.58% және 44-гидрокси-3,5-диметоксибензогидразиді (16) 5.62 % ең көп басымдық көрсетті. Жер асты бөлікте анықталған метаболиттердің ГХ-МС талдау мәліметтері 2-кестеде сипатталған.

Кесте 2. *Rheum tataricum* L. f. өсімдігінің жер асты бөлігінің хлороформ сығындысының құрамы

Қосылыс атауы	Молекулалық формуласы	Молекулалық массасы	Сақталу уақыты, мин	Мөлшері, %	Кітапханалық масс-спектрмен сәйкестік дәрежесі, %
4-(2-гидроксиэтил) фенол (13)	$C_8H_{10}O_2$	138.16	25.09	1.43	80
4-(4-гидроксифенил) бутан-2-он – таңқурай кетоны (14)	$C_{10}H_{12}O_2$	164.20	27.13	16.58	91
4-(3-гидроксибутил) фенол – рододендрол (15)	$C_{10}H_{14}O_2$	166.22	27.38	74.63	86
4-гидрокси-3,5-диметоксибензогидразиді (16)	$C_9H_{12}N_2O_4$	212.20	30.29	5.62	94
[(7E)-9-гидрокси-4,8-диметил-12-метилдиден-13-оксо-3,14-диоксатрикло [9,3,0,02,4]тетрадек-7-ан-10-ил] (E)-4-гидрокси-3-метилбут-2-эноат (17)	$C_{20}H_{26}O_7$	378.40	31.06	1.73	90
Жалпы				99.99	
Анықталған компонент				99.99	
Анықталмаған компонент				0.01	

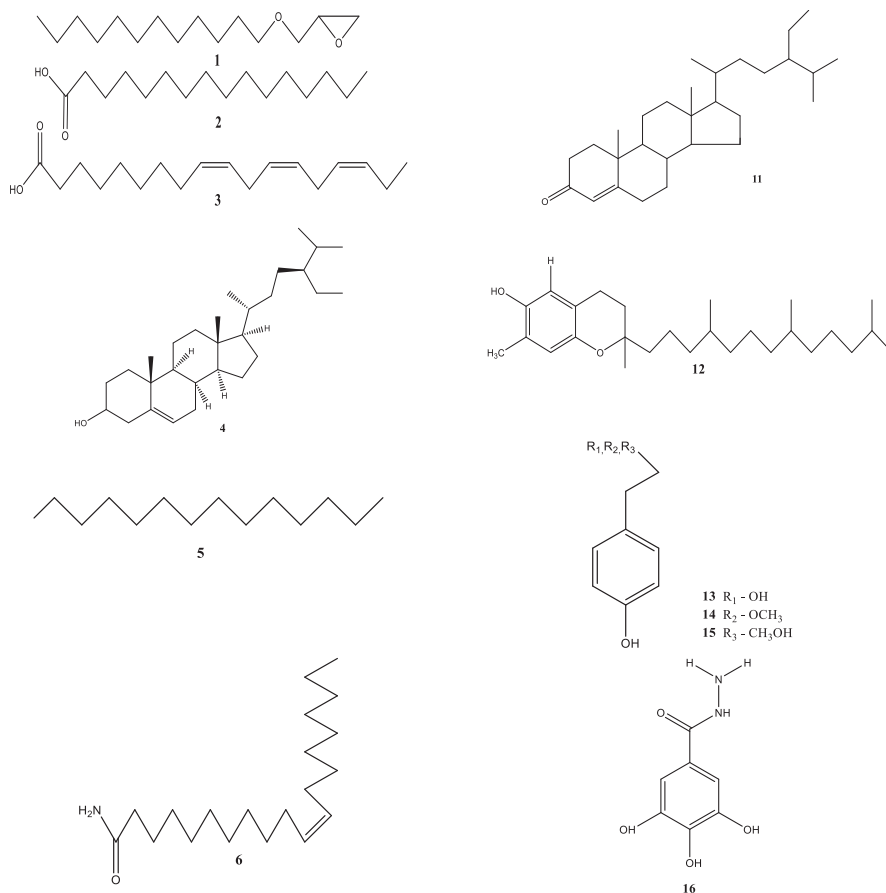
Рододендрол - рододендриннің гидролиз нәтижесінде түзіледі, бұл процесс әдетте өсімдік құрғақшылыққа ұшыраған кезде жүреді. Табиғи фенолдың түрі рододендрин – арилбутаноид гликозиді, ол көптеген өсімдік түрлерінің ішкі қабығында кездеседі (Santamour et al., 1997). *Rheum turkestanicum* Janisch. өсімдік тамырының сулы-спирт сығындысын зерттеу жұмысында (Dehghan et al., 2018,

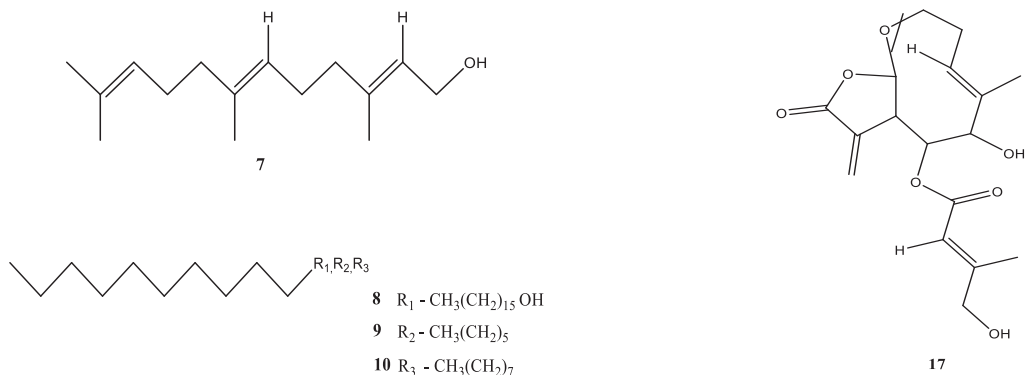
Jahani et al., 2020) алкандар, май қышқылдары анықталған және рододендрин бөліп алған.

Таңқурай кетоны *Rheum officinale* Baill. өсімдігінің 95% этанол сығындысынан бағаналы хроматография әдісімен бөлініп, оның құрылымы физико-химиялық әдістермен (ЯМР және масс-спектрометрия) арқылы расталды. Қосылыс В16 жасушаларында меланогенезге қарсы күшті тежеу белсенділігін көрсеткен (Lin et al., 2011).

Rheum tataricum L. f. жер үсті және жер асты бөліктер құрамында терпендер аз мөлшерде байқалды. Өсімдік сығындысынан алынған метаболиттердің құрылымдары 2 - суретте келтірілген.

Rheum tataricum L. f. өсімдігінің жер үсті бөлігі құрамындағы компоненттердің 51,50% NIST 08 электрондық кітапханасындағы мәліметтермен, кітапханалық масс-спектрмен сәйкестік дәрежесі 70%-дан жоғары болған жағдайда, сәтті сәйкестендірілді. Ал қалған 48,47% компоненттер кітапхана деректерімен жеткілікті дәрежеде сәйкеспеді. Жерасты бөлігі сығындысында сәйкестендірілмеген компоненттердің үлесі өте аз – небәрі 0,01% құрады, бұл талданған қосылыстардың басым бөлігі сенімді түрде анықталғанын көрсетеді.





2 – сурет. Идентификацияланған метаболиттердің құрылымдары

Біздің зерттеуімізде анықталған алты қосылыс (**1, 6, 8, 15-17**) *Rheum L.* туысы үшін жаңа болып табылады. Ал, *Rheum tataricum L. f.* түрінде бұған дейін аталған қосылыстармен қоса (**7, 12-14**) компоненттер алғаш рет идентификацияланды.

Басқа ғалымдардың ғылыми жұмыстарында *Rheum L.* туысына жататын өсімдіктердің хлороформ сығындысында антрахинондар анықталған, алайда *Rheum tataricum L. f.* олар байқалмады. Осыған байланысты, біз *Rheum tataricum L.f.* өсімдігінің химиялық құрамын басқада хроматографиялық және физико-химиялық әдістермен тереңірек зерттеуді жалғастырудамыз.

Алынған нәтижелер *Rheum tataricum L. f.* өсімдігінің әртүрлі бөліктерінде, әсіресе оның жер асты бөлігінде фенольді қосылыстардың жоғары мөлшерде кездесетінін көрсетеді. Бұл аталмыш өсімдік түрін медицина саласында (антиоксидантты, қабынуға қарсы, ісікке қарсы және т.б.) арналған табиғи көзі ретінде қолдануға болатынын айқындайды.

Қорытынды. Алғаш рет *Rheum tataricum L.f.* өсімдігінің хлороформ сығындысының жер үсті және жер асты бөліктерінің химиялық құрамын газ хроматографиясы-масс-спектрометрия (ГХ-МС) әдісімен зерттелді. Нәтижесінде он екі компонент идентификацияланды, ал жер асты бөлігінде бес құрамдас бөлік анықталды. Жер үсті бөлікте жоғары мөлшерді: жай эфирлер, алкандар, май қышқылдары, ал жер асты бөлігінде фенол туындылары құрайды.

Біздің зерттеуімізде анықталған алты қосылыс (2 (додекоксиметил) оксиран (**1**), *цис*-13-докозенамид (**6**), 1-гептакозанол (**8**), рододендрол (**15**), 4-гидрокси-3,5-диметоксибензогидразиді (**16**), [(7E)-9-гидрокси-4,8-диметил-12-метилдиден-13-оксо-3,14-диоксатрикло [9,3,0,02,4]тетрадек-7-ан-10-ил] (E)-4-гидрокси-3-метилбут-2-эноат (**17**)) *Rheum L.* туысы үшін жаңа болып табылады, ал *Rheum tataricum L.f.* өсімдігінде аталған қосылыстармен қоса (3,7,11-триметил-2,6,10-додекатриен-1-ол (**7**), γ -токоферол (**12**), 4-(2-гидроксиэтил) фенол (**13**), 4-(4-гидроксифенил) бутан-2-он – таңқурай кетоны (**14**) төрт қосылыс алғаш рет идентификацияланды.

Әдебиеттер

Кашкарова Н.Ф. (1963) Ревень татарский в Приаралье. Материалы к флоре и растительности Казахстана. — Алма-Ата, 1963. — С. 119–162.

Джубанов А.А. (1986) К охране и использованию ревеня татарского в Западном Казахстане. Рациональное использование растительных ресурсов Казахстана. — Алма-Ата, 1986. — С. 88–90.

Лекарственные растения Казахстана и их использование (1996). Под науч. Ред. М.К. Кукунова; М-во науки, АН Респ. Казахстан, Ин-т ботаники и фитоинтродукции. — Алматы: Ғылым, 1996. — 343 с.

Чумбалов П.К., Нурғалиева Г.М. (1967) Катехины *Rheum tataricum*. Химия природных соединений, Том 3. Стр. 236–237. <https://doi.org/10.1007/BF00564132>

Samappito S., Page J.E., Schmidt J., De-Eknamkul W., Kutchan T.M. (2003) Aromatic and pyrone polyketides synthesized by a stilbene synthase from *Rheum tataricum*, *Phytochemistry*, Vol 62. — P. 313–323. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(02\)00545-9](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(02)00545-9).

Чумбалов П.К., Нурғалиева Г.М. (1966) Углеводы *Rheum tataricum*. Химия природных соединений, Том 2. — С. 230. <https://doi.org/10.1007/BF00564096>.

Liu C.L., Zhu P.L., Liu M.C. (1999) Computer-aided development of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of hydroxyanthraquinone derivatives in Chinese herb medicine rhubarb. *Journal of Chromatography A*, 857(1–2). — P. 167–174.

Yuan J. F., Ji H. H., Qiu Z. J., Wang D. H. (2016) ECV304/C6 coculture model of the BBB coupled with LC–MS analysis for drug screening from Rhubarb extract. *Medicinal Chemistry Research*, 25(9). — P. 1935–1944. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00044-016-1618-7>.

Rolta R., Kumar V., Sourirajan A., Upadhyay N.K., Dev K. (2020) Bioassay guided fractionation of rhizome extract of *Rheum emodi* Wall as bio-availability enhancer of antibiotics against bacterial and fungal pathogens. *Journal of Ethnopharmacology*, 257, 112867. — P. 1-1. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.112867>.

Amangeldinova M., Ersatır M., Necip A., Yilmaz M.A., Cimentepe M., Kudrina N., Terletskaia N.V., Ozturk Cimentepe O., Yildirim M. (2024) Simultaneous quantitative screening of 53 phytochemicals from *Rheum tataricum* L. roots: A comparative study of supercritical CO₂, subcritical ethanol, and ultrasound-assisted extraction for enhanced antioxidant, antibacterial activities, and molecular docking study. *Front. Plant Sci.* 15, 1513875. <https://doi.org/10.3389/fpls.2024.1513875>.

Dehghan H., Salehi P., Amiri M.S. (2018) Bioassay-guided purification of α -amylase, α -glucosidase inhibitors and DPPH radical scavengers from roots of *Rheum turkestanicum*. *Industrial Crops and Products*, Vol. 117. — P. 303–309.

Jahani Yazdi A., Javanshir S., Soukhtanloo M., Jalili-Nik M., Jafarian A.H., Iranshahi M., Hasanpour M., Khatami S.M., Hosseini A., Amiri M.S., Ghorbani A. (2020) Acute and sub-acute toxicity evaluation of the root extract of *Rheum turkestanicum* Janisch. *Drug and Chemical Toxicology*, Vol. 43(6). — P. 609–615. DOI: <https://doi.org/10.1080/01480545.2018.1561713>.

Naemi F., Asghari G., Yousofi H., Yousefi H.A. (2014). Chemical composition of essential oil and anti-trichomonas activity of leaf, stem, and flower of *Rheum ribes* L. extracts. *Avicenna Journal of Phytomedicine*, Vol. 4(3). — P. 191–199.

Santamour F.S. Jr., Lundgren L.N. (1997) Rhododendrin in *Betula*: a reappraisal. *Biochemical Systematics and Ecology*, Vol. 25(4). — P. 335–341.

Lin V.C.-H., Ding H.-Y., Kuo S.-Y., Chin L.-W., Wu J.-Y., Chang T.-S. (2011) Evaluation of in vitro and in vivo depigmenting activity of raspberry ketone from *Rheum officinale*. *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 12. — P. 4819–4835. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms12084819>.

References

Kashkarova N.F. (1963) Reven' tatarskij v Priaral'e [Tatar rhubarb in the Aral Sea region]. *Materialy k flore i rastitel'nosti Kazahstana*. — Alma-Ata, 1963. — P. 119–162 (in Russ)

Dzhubanov A.A. (1986) K ohrane i ispol'zovaniyu revenya tatarskogo v Zapadnom Kazahstane [On the protection and use of Tatar rhubarb in Western Kazakhstan]. *Racional'noe ispol'zovanie rastitel'nyh resursov Kazahstana*. — Alma-Ata, 1986. — P. 88–90 (in Russ)

Lekarstvennye rasteniya Kazahstana I ih ispol'zovanie (1996) [Medicinal plants of Kazakhstan and their use] ed. By M.K. Kukenov; Ministry of Science, Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Institute of Botany and Phytointroduction. —Almaty: Gylym, 1996. — P. 343 (in Russ)

Chumbalov P.K., Nurgalieva G.M. (1967) Katekhiny *Rheum tataricum* [Catechins of Rheum tataricum]. Himiya prirodnyh soedinenij, Vol 3. — P. 236–237 <https://doi.org/10.1007/BF00564132>. (in Russian)

Samappito S., Page J.E., Schmidt J., De-Eknamkul W., Kutchan T.M. (2003) Aromatic and pyrone polyketides synthesized by a stilbene synthase from *Rheum tataricum*, *Phytochemistry*, Vol 62. — P. 313–323 [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(02\)00545-9](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(02)00545-9). (in Eng.)

Chumbalov P.K., Nurgalieva G.M. (1966) Uglevody Rheum tataricum [Carbohydrates of Rheum tataricum]. Himiya prirodnyh soedinenij, Tom 2. — P. 230 <https://doi.org/10.1007/BF00564096>. (in Russ)

Liu C.L., Zhu P.L., Liu M.C. (1999) Computer-aided development of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of hydroxyanthraquinone derivatives in Chinese herb medicine rhubarb. *Journal of Chromatography A*, 857(1–2). — P. 167–174 (in Eng.)

Yuan J.F., Ji H.H., Qiu Z.J., Wang D.H. (2016) ECV304/C6 coculture model of the BBB coupled with LC–MS analysis for drug screening from Rhubarb extract. *Medicinal Chemistry Research*, 25(9). — P. 1935–1944 DOI: <https://doi.org/10.1007/s00044-016-1618-7>. (in Eng.)

Rolta R., Kumar V., Sourirajan A., Upadhyay N.K., Dev K. (2020) Bioassay guided fractionation of rhizome extract of *Rheum emodi* Wall as bio-availability enhancer of antibiotics against bacterial and fungal pathogens. *Journal of Ethnopharmacology*, 257, 112867. — P. 1-1 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.112867>. (in Eng.)

Amangeldinova M., Ersatir M., Necip A.; Yilmaz M.A.; Cimentepe M.; Kudrina N.; Terletskaia N.V.; Ozturk Cimentepe O.; Yildirim M. (2024) Simultaneous quantitative screening of 53 phytochemicals from Rheum tataricum L. roots: A comparative study of supercritical CO₂, subcritical ethanol, and ultrasound-assisted extraction for enhanced antioxidant, antibacterial activities, and molecular docking study. *Front. Plant Sci.* 15. — P. 1513875 <https://doi.org/10.3389/fpls.2024.1513875>. (in Eng.)

Dehghan H., Salehi P., Amiri M.S. (2018). Bioassay-guided purification of α -amylase, α -glucosidase inhibitors and DPPH radical scavengers from roots of *Rheum turkestanicum*. *Industrial Crops and Products*, Vol. 117. — P. 303–309 (in Eng.)

Jahani Yazdi A., Javanshir S., Soukhtanloo M., Jalili-Nik M., Jafarian A.H., Iranshahi M., Hasanpour M., Khatami S.M., Hosseini A., Amiri M.S., Ghorbani A. (2020) Acute and sub-acute toxicity evaluation of the root extract of *Rheum turkestanicum* Janisch, *Drug and Chemical Toxicology*, Vol. 43(6). — P. 609–615 DOI: <https://doi.org/10.1080/01480545.2018.1561713>. (in Eng.)

Naemi F., Asghari G., Yousofi H., Yousefi H.A. (2014). Chemical composition of essential oil and anti-trichomonas activity of leaf, stem, and flower of *Rheum ribes* L. extracts // *Avicenna Journal of Phytomedicine*, Vol. 4(3). — P. 191–199 (in Eng.)

Santamour F.S. Jr., Lundgren L.N. (1997). Rhododendrin in Betula: a reappraisal. *Biochemical Systematics and Ecology*, Vol. 25(4). — P. 335–341 (in Eng.)

Lin V.C.-H., Ding H.-Y., Kuo S.-Y., Chin L.-W., Wu J.-Y., Chang T.-S. (2011) Evaluation of in vitro and in vivo depigmenting activity of raspberry ketone from *Rheum officinale*. *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 12. — P. 4819–4835 DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms12084819>. (in Eng.)

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the Central Asian Academic Research Center LLP

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the journals of the Central Asian Academic Research Center LLP implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The Central Asian Academic Research Center LLP follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the Central Asian Academic Research Center LLP.

The Editorial Board of the Central Asian Academic Research Center LLP will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайтах:

www.nauka-nanrk.kz

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Ответственный редактор *А. Ботанқызы*

Редакторы: *Д.С. Аленов, Т. Апендиев*

Верстка на компьютере *Г.Д. Жадырановой*

Подписано в печать 29.09.2025.

Формат 60x88¹/₈. 18,0 п.л.

Заказ 3.

«Central Asian Academic Research Center» LLP

Алматы, Қонаев к-сі, 142