

## Мансуров З.А.

Институт проблем горения КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

*Ажар Ахметовна Жубанова – широко известный в Казахстане и странах дальнего и ближнего зарубежья ученый в области микробиологии и биотехнологии, нанобиотехнологии и экологии. Научная жизнь профессора Жубановой связана с Казахским национальным университетом имени аль-Фараби, где она после окончания в 1964 году биолого-почвенного факультета МГУ имени М. Ломоносова начала трудовую деятельность старшим лаборантом, а после - преподавателем, заведующим кафедрой, деканом биологического факультета, ученым секретарем Ученого Совета КазНУ. Свой юбилей Ажар Ахметовна встречает в пике своей славы, в кругу близких, друзей, коллег, многочисленных благодарных учеников, которым она дала путевку в жизнь, открыв двери в увлекательнейший мир Науки!*

### КАРБОНИЗОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Изучение закономерностей формирования структуры и морфологии нанопористых углеродных сорбентов, исследование их специфических свойств служат источником получения принципиально новой информации об углеродсодержащих материалах [1-4]. Наноструктурированные углеродсодержащие сорбенты в отличие от сорбентов, полученных классическими методами, обладают высокой пористостью, удельной поверхностью, сорбционной емкостью и селективными свойствами. Сорбционные методы занимают особое место среди многочисленных методов очистки и концентрирования различных материалов.

В настоящее время значительное внимание уделяется использованию отходов сельхозпродукции, позволит создать эффективные сорбенты с относительно низкой себестоимостью. Ниже представлены результаты по карбонизации растительного сырья с целью получения наноструктурных материалов различного функционального назначения.

#### Карбонизация растительного сырья [3-6]

Сырье на основе переработки продуктов сельского хозяйства относится к быстро возобновляемым источникам и является экологически более чистым. При карбонизации (пиролиз в инертной среде) образцов абрикосовых (АК), виноградных косточек (ВК) и рисовой шелухи (РШ) основная потеря массы происходит в интервале температур 200-500°C, при 500°C за 1 час теряется около 50% массы.

Методом тепловой десорбции аргона были определены удельная поверхность образцов, которые достигают до 2000 м<sup>2</sup>/г и более. Электронно-микроскопическим методом показано изменение морфологии и структуры углеродсодержащих сорбентов от температуры, времени науглероживания.



Рисунок 1 - Пилотная установка для карбонизации

Найдено, что карбонизованные сорбенты являются эффективными при поглощении ионов тяжелых металлов и радиоактивных элементов [7, 8], а также выделении золота из щелочных растворов [9]. В лаборатории углеродных наноматериалов им. Р.М. Мансуровой Института проблем горения синтезирован углерод-минеральный сорбент на основе карбонизованного растительного сырья (РШ), содержащий углерод и оксид кремния и разработана и введена в эксплуатацию пилотная установка производительностью 2 кг углеродных материалов в час (рис. 1).

#### Экстракции фузикокина на новом углерод-минеральном сорбенте [10]

Фузикокин был открыт 1964 г. итальянским ученым Alessandro Ballio как фитотоксин фитопатогенного гриба *Fusicoccum amygdali Del.* [11]. Изучение фузикокина показало, что он проявляет разнообразные физиологические и биохимические свойства [12]. Это обстоятельство позволило отнести его к природным регуляторам роста растений. Предварительные данные о наличии в высших растениях веществ семейства фузикокина впервые опубликовал Г.С. Муромцев с сотрудниками в 1980 году [13].

Первый и основной из идентифицированных фузикокинов – фузикокин А – представляет собой гликозид карботрициклического дитерпена с молекулярной массой 680 Да и брутто формулой  $C_{36}H_{56}O_{12}$ .

Установлено, что проблема выделения препаративных количеств природных фузикокинов из высших растений является крайне сложной экспериментальной задачей.

Лабораторные испытания сорбента были проведены совместно с сотрудниками ИМББ под руководством академика НАН РК М.К. Гильманова. Фузикокин был получен по методике, разработанной в ИМББ, в составе гаммы органических соединений. В связи с этим возникла задача разделения биологически активных веществ.

Для решения этой задачи была использована методика жидкостной хроматографии с применением сорбента, изготовленного из рисовой шелухи. Для сравнительного анализа удельных характеристик наноматериала был использован органический гель октилсефароза 4В-CL (Швеция), применяемый в мировой практике в настоящее время. Установлено, что при использовании наноструктурированного композиционного материала на процесс разделения затрачивается меньшее количество времени [10]. Однако самым большим преимуществом данного материала является то, что он обладает большой стойкостью по отношению к микробиологическим средам и отсутствием паразитической сорбции, в отличие от органического геля октилсефароза 4В-CL, имеющего в своём составе агарозу, которая через месяц разрушается в результате атак микроорганизмов.

Необычные свойства биостимулятора делают его очень перспективным для быстрого вегетативного размножения древесных растений с любым типом корневой системой. Применение полученного сорбента позволило получить количество биостимулятора, достаточное для проведения полевых испытаний.

Учитывая жесткие эколого-климатические условия Казахстана, явилось очень интересным изучить действие биостимулятора на повышение стрессоустойчивости важнейших злаковых культур Казахстана. Так было изучено действие очищенного фузикокина на всхожесть семян пшеницы сорта «Надежда» в 2%-м растворе NaCl, т.е. в условиях, моделирующих сильное хлоридное засоление. Было показано, что в данных условиях фузикокин увеличивает прорастание зерен пшеницы на 19% масс.

Установлено, что проростки на фузикокине имеют лучше развитую корневую систему.

Таблица 1 - Влияние фузикокина на урожайность и вес 1000 зерен озимой пшеницы «Стекловидная-24»

Варианты	Урожайность с 0,1 сотки		Вес 1000 зерен	
	кг	%	г	%
контроль	2,950	100	43,73	100
биостимулятор	3,250	110	50,41	115

Большую перспективу имеет применение данного биостимулятора для повышения зимостойкости озимой пшеницы. Испытания проводились в Научно-производственном центре земледелия и растениеводства Республики Казахстан. Как показали проведенные опыты, применение фузикоцина повышает массу 1000 зерен на 15% и продуктивность на 10% (табл. 1).

В ходе дальнейшего исследования были проведены полевые испытания фузикоцина. Было отмечено, что пшеница, обработанная биостимулятором, поспевает на 15 дней раньше, чем пшеница без обработки (зелёные ростки) [10].

#### **Сорбция ЛПС токсического шока наночастицами на основе карбонизированного природного сырья [14, 15]**

В последние годы отмечается увеличение количества больных с тяжелыми заболеваниями, вызванными эндотоксинами грамотрицательных бактерий, которые представляют собой несекретируемые термостабильные липополисахариды (ЛПС). ЛПС является основным компонентом внешней оболочки грамотрицательных бактерий, состоящим из варибельной полисахаридной части и консервативной липидной части, именуемой липидом А, который является основным структурным токсическим компонентом эндотоксина. Многие бактерии теряют компоненты внешней мембраны, заново синтезируя их для поддержания функциональной целостности микробной клетки. Освобождение эндотоксина происходит и при гибели микроорганизмов. Для детоксикации токсических эндотоксинов разрабатываются различные подходы. Одним из них может быть удаление эндотоксинов сорбцией их на наноструктурированных углеродных материалах.

Совместные исследования, проведенные на кафедре микробиологии совместно с Институтом проблем горения КазНУ им. аль-Фараби и Аахенским университетом прикладных наук (Германия) по изучению процессов связывания липополисахаридов токсического шока с наночастицами карбонизированного растительного сырья, показано, что в течение 20 минут липополисахариды полностью сорбировались на карбонизированной рисовой шелухе (рис. 2).

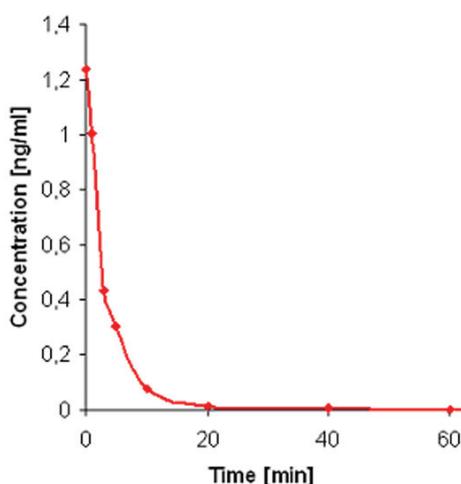


Рисунок 2 - Адсорбция ЛПС карбонизированной рисовой шелухой

#### **Карбонизированные сорбенты на основе рисовой шелухи для очистки вод от нефтяных загрязнений [16]**

Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов, имеющие место на объектах нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, при транспортировке этих продуктов наносят ощутимый вред экосистемам, приводят к негативным экономическим и социальным последствиям. Независимо от характера аварийного разлива нефти и нефтепродуктов первые меры по его ликвидации должны быть направлены на локализацию пятен во избежание распространения дальнейшего загрязнения новых участков и уменьшения площади загрязнения.

Наиболее эффективным и доступным способом быстрого сбора нефти при авариях является использование различных сорбентов на органической или неорганической основе. При средних и крупных авариях сорбенты целесообразно применять для окончательной очистки от нефти после сбора ее основной части существующими механическими средствами.

Проведены исследования по впитываемости нефтепродукта рисовой шелухой. Суть эксперимента заключалась в том, что в колбу наливалось 500 мл воды, 100 мл машинного масла и сверху заполняли карбонизированной РШ. Через 20 минут карбонизированная РШ была полностью пропитана нефтепродуктом и водная поверхность была чистой.

Приведенные данные показывают, что даже в случае сорбции вязкого индустриального масла достигается высокая степень регенерации сорбентов до 94%.

После насыщения нефтепродуктами сорбент сохраняет свою плавучесть и удерживает эти нефтепродукты в течение длительного времени. Это позволяет не удалять насыщенный сорбирующий элемент с поверхности воды немедленно, а отложить операцию до удобного момента, например до улучшения погодных условий.

В этом исследовании были определены адсорбция нефти и связующие свойства карбонизированной рисовой шелухи. Рисовая шелуха, карбонизированная при 600-700°C (1.0 г) сорбирует > 12.0 г тяжелой нефти и <1.5 г воды, что указывает на их применимость как сорбента для очистки нефтяных разливов в Казахстане.

Исследования углерод-кремнеземных композитов методом ИК-спектроскопии показали присутствие значительного количества кислородсодержащих групп. Установлено, что биогенный кремнезем в составе рисовой шелухи присутствует в двух формах: а-кристобаллит и тридимит. Влияние плотности нефтепродуктов на сорбционную способность рисовой шелухи и абрикосовой косточки, полученных при их пиролизе представлены на рисунке 10. С увеличением плотности нефтепродуктов сорбционная способность увеличивается линейно. Для случая абрикосовой косточки это увеличение выражено более слабее для нефтепродуктов с низкой плотностью. Это может быть объяснено небольшим задержанием этих продуктов в капиллярах и в порах абрикосовой косточки. Для исследованного диапазона плотностей сорбционная способность РШ (рисовой шелухи) увеличивается в 3 раза, в то время как для АК (абрикосовой косточки) она увеличивается в 8 раз.

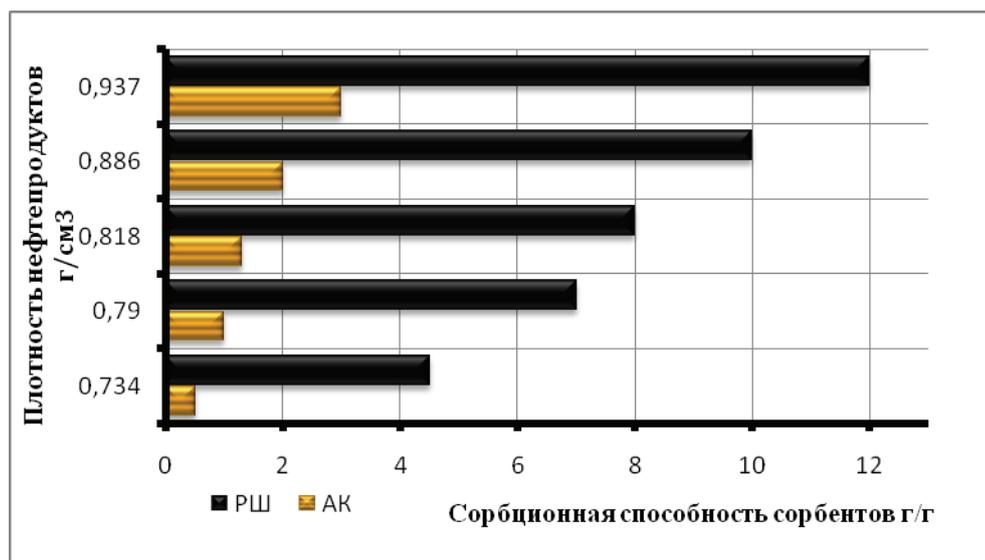


Рисунок 3 - Зависимость сорбции рисовой шелухи и абрикосовой косточки от плотности нефтепродуктов

Это связано с тем, что с увеличением плотности нефтепродукта в этих двух веществах между частицами формируются размер и число капилляров, которые проявят большее влияние на сорбционную способность, чем их физико-химические свойства. Адсорбент,

полученный карбонизацией рисовой шелухи, показывает более высокую эффективность в адсорбции различных нефтепродуктов по сравнению с известными в настоящее время адсорбентами.

### **Заключение**

В работе представлены результаты разработок в области наноматериалов различного функционального назначения на основе исследований карбонизации отходов растительного сырья, проведенных в ИПГ за последние 15 лет. Разработаны наноструктурированные материалы, имеющие практическое значение в качестве сорбентов для селективного выделения биостимулятора фузикокина, очистки крови (в частности, от липополисахаридов), очистки воды от нефтяных загрязнений. Начат выпуск пробной партии наноразмерных сорбентов. Работа выполнена по грантам МНТЦ (проект К-178) и МОН РК (программа фундаментальных исследований).

### **Литература**

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
2. Gergova K., Petrov N. and Eser S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis // *Carbon*. – 1944. – N 4. – P. 693-701.
3. Мансурова Р.М. Углеродсодержащие композиции. Химия и химическая технология. Современные проблемы. - Алматы: XXI век, 2001. – С. 152-175.
4. Mansurov Z.A. Some applications of nanocarbon materials for novel devices // R. Gross et. al. (eds.), *Nanoscale-Devices-Fundamentals*, Springer, 2006. – P. 355-368.
5. Shikina N.V., Ismagilov Z.R., Andrievskaya I.P., Rudina N.A., Jandosov J.M. Preparation of advanced adsorbents and catalyst support by processing of rice husk // *Intern. Conf. Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals*. – St. Petersburg, 2010. – P. 134.
6. Жандосов Ж.М., Шабанова Т.А., Шамалов М.Е., Бийсенбаев М.А., Мансуров З.А. Получение углеродного материала с высокой удельной поверхностью и исследование продуктов синтеза // *Горение и плазмохимия*. – 2010. – Т. 8. - №3. – С. 257-261.
7. Yemuranov M.M., Bisenbayev M.A., Kabylkakov D., Shilina Yu.A., Zhylybaeva N., Mansurova R.M., Mansurov Z.A. Sorption of Harmful Compounds by Nanostructural Carbon Materials // *The International Conference on Carbon*. - Aberdeen (Scotland), 2006. - P. 328.
8. Емуранов М.М., Шилина Ю.А., Жылыбаева Н.К., Бийсенбаев М.А., Шабанова Т.А., Рябикин Ю.А., Зашкара О.В., Мансурова Р.М., Мансуров З.А. Наноструктурированные карбонизованные многофункциональные сорбенты // *Вестник НАН РК. Серия химическая*. – 2006. - № 4. – С. 35-41.
9. Мансуров З.А., Захаров В.А., Бессарабова И.М., Мансуров З.А. Сорбция золота карбонизованными растительными материалам: Монография. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья. – 2010. - С. 149-186.
10. Емуранов М.М., Бийсенбаев М.А., Мансуров З.А., Сабитов А.Н., Басыгараев Ж.М., Ибрагимова С.А., Гильманов М.К. Новый углерод-минеральный сорбент для очистки биологически активных веществ // *Вестник КазНУ. Серия химическая*. - 2007. - №1 (45). - С. 296-300.
11. Ballio A., Chain E.B., DeLeo P., Erlanger B.F., Mauri M., Tonolo A. Fusicoccin: a new wilting Toxin produced by *Fusicoccum Amygdali Del.* // *Nature*. - 1964. - Vol. 203, № 4642. - P. 297.
12. Marré E. Fusicoccin: A tool in plant physiology // *Annu. Rev. Plant Physiol*. - 1979. - № 30. - P. 273-288.
13. Муромцев Г.С., Чкаников Д.И., Кулаева О.Н., Гамбург К.З. Основы химической регуляции роста и продуктивности растений. - М.: ВО Агропромиздат, 1987. - С. 80-133.
14. Артманн Г., Артманн А., Мансуров З.А., Дигель И., Жубанова А.А., Кожалакова А.А. Сорбция бактериальных эндотоксинов наночастицами на основе карбонизованного природного сырья // *Вестник КазНУ, серия биологическая*. - 2008. - № 1 (36). – С. 153-154.
15. Мансуров З.А., Жубанова А.А. Получение новых наноматериалов для создания высокоэффективных биосорбентов и биодекстректоров // *Вестник КазНУ, серия биологическая*. - 2008. - № 1 (36). – С. 139-142.
16. Кудайбергенов К.К., Мусакулова М.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. Карбонизованные сорбенты на основе рисовой шелухи для очистки вод от нефтяных загрязнений // *Материалы 6-х Международных Надировских чтений*, 2010 г.
17. Ananijan M., Bagrovskaiya N., Bederdinov R., Lilin, S., Pijatachkov A., Falin S., Patent RU 2 333 792, 208.

### **Түйін**

Соңғы 15 жылда ЖПИ-да жүргізілген, өсімдік шикізатының қалдықтарын жоғары температурамен карбонизациялау арқылы алынған жаңа наноматериалдарды алу және практикада қолдану бойынша нәтижелер келтірілген.

### **Summary**

Results of researches in the field of reception and practical use new nanomaterials, received high-temperature carbonization the waste of vegetative raw materials studied in IPB for last 15 years are presented.