



UDK: 542.06:547.96:544.032.7: 661.183.3.

Sardorbek YARMATOV,
Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti katta ilmiy xodimi, PhD
E-mail: ya.s.s_1987@inbox.ru
Ferangiz XASANOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti magistranti
Abdushkur SARIMSAKOV,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, t.f.d

O'zMU professori, k.f.d M.Maxkamov taqrizi asosida

**PILLANI QAYTA ISHLASH KORXONALARI TOLALI CHIQINDILARI ASOSIDA ORIGINAL,
POLIFUNKSIONAL GEMOSORBENT: OLINISHI VA FIZIK-KIMYOVIIY XOSSALARI**

Annotatsiya

Ushbu tadqiqotda pillani qayta ishlash korxonalar tolali chiqindilaridan ekologik toza usulda fibroin ajratib olinib, undan polifunksional gemosorbentlar sintez qilindi. Fibroinni gidrotermik gidroliz, ultratovushli dispergirlash va yuqori chastotali nurlar yordamida modifikatsilash orqali tolasimon gemosorbentlar olindi/ Olingan gemosorbentlar fizik-kimyoviy usullar orqali tadqiq etildi. Natijalar bioresurslarga asoslangan yangi avlod gemosorbentlar yaratish yo'nalishida muhim ahamiyat kasb etadi.

Kalit so'zlar: fibroin, ipak chiqindilari, gemosorbent, gidrotermik gidroliz, ultratovushli modifikatsiya, fizik-kimyoviy tahlil, organotrop.

**ORIGINAL POLYFUNCTIONAL HEMOSORBENT BASED ON FIBROUS WASTE FROM SILK-REPROCESSING
ENTERPRISES: PREPARATION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES**

Annotation

In this study, fibroin was extracted from fibrous waste of silk-reprocessing enterprises using an environmentally friendly method, and polyfunctional hemosorbents were synthesized. Fibrous hemosorbents were obtained by modifying fibroin through hydrothermal hydrolysis, ultrasonic dispersion, and high-frequency irradiation. The obtained hemosorbents were studied using physico-chemical methods. The results highlight the importance of this approach for developing a new generation of hemosorbents based on bioresources.

Keywords: fibroin, silk waste, hemosorbent, hydrothermal hydrolysis, ultrasonic modification, physico-chemical analysis, organotroph.

**ОРИГИНАЛЬНЫЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ГЕМОСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ
ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ШЕЛКА: ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Аннотация

В данном исследовании из волокнистых отходов шелкоперерабатывающих предприятий экологически чистым способом был выделен фиброин, на основе которого синтезированы полифункциональные гемосорбенты. Волокнистые гемосорбенты были получены путем модификации фиброина гидротермальным гидролизом, ультразвуковым диспергированием и воздействием высокочастотного излучения. Полученные гемосорбенты исследованы физико-химическими методами. Результаты подчеркивают важность данного подхода для создания нового поколения гемосорбентов на основе биоресурсов.

Ключевые слова: фиброин, шелковые отходы, гемосорбент, гидротермальный гидролиз, ультразвуковая модификация, физико-химический анализ, органотроп.

Kirish. Zamonaviy tibbiyotda og'ir intoksikatsiyalar, autoimmun kasalliklar, buyrak va jigar yetishmovchiligi, sepsis kabi holatlarni davolashda qonni ekstrakorporal tozalash texnologiyalarining ahamiyati ortib bormoqda [1]. Ular orasida gemosorbtsion terapiya yuqori selektivlik va tezkorlikka ega innovatsion usul sifatida ajralib turadi [2]. Davolash samaradorligi qo'llaniladigan gemosorbent materiallarning fizik-kimyoviy xossalari, sirt guruhlar, biokompatibiligi va sorbsion sig'imiga bevosita bog'liq [3].

An'anaviy gemosorbentlar (faollashtirilgan uglerod, sintetik polimerlar, anorganik moddalar) ayrim hollarda past selektivlik, toksiklik yoki qayta ishlashdagi qiyinchiliklar kabi cheklavlarga ega [4]. Shu sababli, zamonaviy tadqiqotlar ekologik xavfsiz, biologik mos va qayta tiklanadigan manbalarga asoslangan yangi avlod gemosorbentlarni yaratishga yo'naltirilmoqda [5].

Tabiiy biopolimerlar, ayniqsa ipak fibroini, yuqori sirt faolligi, biodegradabelligi, mexanik mustahkamligi, g'ovakligi va kimyoviy modifikatsiya imkoniyatlari tufayli katta ilmiy qiziqish uyg'otmoqda [6,7]. Fibroindan tayyorlangan biomateriallar qon elementlariga nisbatan yaxshi moslashuvchanlik va past toksiklikni ko'rsatadi [8]. So'nggi tadqiqotlar fibroin asosidagi nanostruktura va tolasimon materiallarning samarali gemosorbtsion yuzalar sifatida qo'llanish imkoniyatini tasdiqlamoqda [9].

Tadqiqotning maqsadi – pillani qayta ishlash korxonalari tolali chiqindilaridan ekologik toza usulda fibroin ajratib olib, uni gidrotermik gidroliz va fizik omillar yordamida modifikatsiya qilish orqali tolasimon polifunksional gemosorbentlar sintez qilish hamda ularning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganishdan iborat..

Ekspperimental qism:

Reaktivlar. Asosiy reaktivlar "Sigma Aldrich" firmasidan xarid qilindi (etil spirti 96%, xloroform 99,9%). Distillangan suv olish uchun DZ-10L11 distillyatori qo'llanildi.

Navsiz pillani tozalash. Pilla bo'laklari xloroformda (1:10, 50 °C, 60 daqiqa) ishlov berilib, keyin etil spirti-suv aralashmasida (70:30) (1:10, 50 °C, 60 daqiqa) yuvildi. Jarayon 3 marta takrorlanib, tozalangan pilla distillangan suvda yuvildi va 85–90 °C da quritildi [10].

Fibroin va serisinni ajratib olish. Tozalangan pilla avtoklavda (110 °C, 0.143 MPa, 24 soat) gidroliz qilindi. Hosil bo'lgan eritma filtrlandi, fibroin 3 marta suv bilan yuvilib, liofil quritgichda 6 soat quritildi [11].

Polifunksional gemosorbent olish. Fibroin avtoklavda 210 °C da 90 minut davomida gidrotermik gidroliz qilindi, keyin suv bilan yuvilib, liofil quritgichda quritildi [12].

Ultratovush va yuqori chastotali nurlar bilan ishlov. Gidrotermik gidrolizlangan fibroin ultratovush (UZDN-1, 5 daqiqa) va o'ta yuqori chastotali nurlar (UOMO-T150, 800 Vt, 10 daqiqa) bilan ishlov berildi. Namuna 70 mkm elakdan o'tkazilib, suvda yuvildi va 6 soat davomida liofil quritildi [13].

Funksional guruhlarini aniqlash. Gemosorbent tarkibidagi erkin karboksil va aminoguruhlar miqdori potentsiometrik titrlash usuli yordamida belgilandi [14].

IQ-Furye spektroskopiya. Namunalar Inventio-S IR Fourier (Bruker, Germaniya) spektrometrida 500–4000 cm^{-1} diapazonda va 1/12 cm^{-1} o'lchov aniqligida tahlil qilindi [15].

Skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM). Morfologik xususiyatlar JCM-6000PLUS Neoscope Jeol (Yaponiya) SEM qurilmasida $\times 5,000$ – $35,000$ kattalashtirish va 20–30 kV kuchlanishda o'rganildi [16].

Rentgen difraktsiyasi (XRD). Namunalarning kristallik darajasi va tuzilish xususiyatlari Rigaku MiniFlex-600 (Yaponiya) difraktometrida $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-filtr) nurlanishi ostida, 40 kV va 15 mA sharoitida, $2\theta = 2^\circ$ – 85° diapazonda aniqlangan [17,18].

Natijalar va muhokama.

Polifunksional gemosorbent olish uchun xom ashyo tanlashda "O'zbekipaksanoat" uyushmasi tasarrufidagi pillani qayta ishlash korxonalaridan bir qator talali ipak chiqindi turlari tarkibi bo'yicha saralab olindi: navsiz pilla, pilla ipi, momiq paxta, lyash, pilla losi va Xolst II-utim.

Keyingi tadqiqotlar uchun asosiy xom ashyo sifatida "navsiz pilla" tanlab olindi. Bunga sabab, navsiz pilla ipak qurti kapalagining chiqishi natijasida tekstil sanoati uchun yaroqsiz holga kelib, chiqindi sifatida shakllanadi. Boshqa turdagi ipak chiqindilari esa qayta ishlash jarayonida ishqoriy muhit hamda turli organik va anorganik moddalar bilan ishlov berilganligi sababli ularni tozalash ko'p vaqt, energiya va qo'shimcha reaktivlar talab qiladi.

Tadqiqotning dastlabki bosqichida navsiz pilla tanlanib, uni yog'-mumsimon va mineral qo'shimchalardan tozalash usuli ishlab chiqildi (1-rasm).



1 rasm. Navsiz pillani yog'-mumsimon va mineral qo'shimchalardan tozalash

1-rasmda navsiz pillani yog'-mumsimon va mineral qo'shimchalardan tozalash jarayoni keltirilgan. Bunda qirg'ilgan pilla namunalari dastlab xloroformda (50 °C, 120 min), keyin etanol-suv aralashmasida (70:30) (50 °C, 120 min) yuvildi. So'ngra namunalar filtrlab, 95 °C da quritildi va natijada organik hamda anorganik qo'shimchalardan tozalangan navsiz pilla olindi [12].

Organik va anorganik qo'shimchalardan tozalangan namunalarning tozalik darajasi GOST 5556-2022 talablari hamda AgNO_3 eritmasi yordamida Cl^- ionlari mavjudligini aniqlash orqali baholandi. Elementar tarkib energiya-dispersiyali rentgen spektroskopiyasi yordamida tahlil qilindi.

Qo'shimchalardan tozalangan navsiz pilla tarkibidan serisin va fibroinni toza holda ajratib olish usuli ishlab chiqildi. Seritsin va fibroin olish sxemasi 2 rasmda keltirilgan.



2 rasm. Navsiz pilla tarkibidan toza serisin va fibroin olish

2-rasmda keltirilgan texnologik ketma-ketlikka ko'ra, qo'shimchalardan tozalangan navsiz pilla avtoklavda 1:10 modulda distillangan suv bilan 110 °C da 24 soat gidroliz qilindi (1). Hosil bo'lgan serisin eritmasi va tolasimon fibroin aralashmasi sovitilib (2), filtrlandi (3) hamda liofil quritgichda sublimatsion usulda quritildi (4,5). Natijada tolasimon fibroin (6) va kukunsimon seritsin (7) olindi [13].

Ishlab chiqilgan usul kam bosqichli bo'lib, qimmat reagentlarni talab qilmaydi, oddiy texnologik jarayonlarga asoslanadi hamda mahalliy xom ashyolardan foydalanish imkonini beradi. Olingan seritsin va fibroin qo'shimchalardan holi va yuqori darajada toza bo'lgani sababli ularning tibbiyotda qo'llanilish imkoniyati ortadi. Biroq fibroinning sorbsion xossalari past bo'lgani uchun ularni gemosorbent sifatida bevosita qo'llash mumkin emas. Shu sababli fibroin suvli sharoitda, yopiq tizimda takroriy gidrotermik gidroliz orqali funksionalizatsiya qilindi va ultratovushli disperglandi hamda yuqori chastotali nurlanish yordamida modifikatsiyalandi [12]. Toza fibroindan gemosorbent olish sxemasi 3-rasmda keltirilgan.



3 rasm. Toza fibroindan gemosorbent olish

3 rasmda keltirilgan usul asosida fibroindan suvli sharoitda gidrolizlash va fizik omillar ta’sirida modifikasiyalash orqali gemosorbentning laboratoriya partiyalari olindi va olingan gemosorbent laboratoriya partiyalarining sifat ko’rsatkichlari aniqlandi hamda namunalar fizik-kimyoviy usullar yordamida tadqiq etildi.

Navsiz pilla, fibroin va u asosida olingan gemosorbent tarkibidagi reaksiyon faol funksional erkin karboksil va aminoguruhlar miqdori patensimetrik titrlash usuli yordamida aniqlandi. Olingan natijalar 2 jadvalda keltirilgan.

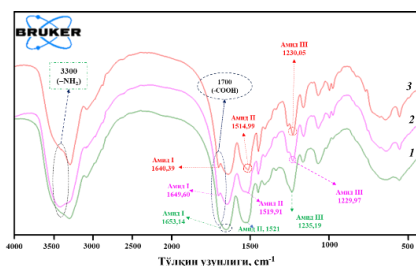
2 jadval

Namunalarning polifunksionallik (karboksil va amino gurux miqdori) qiymatlari

Namunalar	Reaksiyon-faol funksional guruhlarning miqdori	
	Karboksil gurux, %	Aminoguruh, %
Navsiz pilla	4,65	3,52
Toza fibroin	4,71	3,86
Gemosorbent	14,26	12,82

Jadval ma’lumotlariga ko’ra, navsiz pillada 4,65 % erkin karboksil va 3,52 % aminoguruhlar mavjud. Toza fibroinda esa ushbu ko’rsatkichlar mos ravishda 4,71 % va 3,86 % ni tashkil etdi. Kislotasiz titrlash natijalariga ko’ra, fibroin asosida yaratilgan polifunksional gemosorbentda funksional guruhlarning miqdori uch barobarga oshib, 14,26 % erkin karboksil va 12,82 % aminoguruhlar qayd etildi. Ushbu ortish fibroinni gidrotermik gidroliz va fizik modifikatsiya jarayonlarida peptid bog’larining uzilishi hamda tola sirtida va g’ovakliklarda qo’shimcha faol guruhlarning hosil bo’lishi bilan izohlanadi.

Ishlab chiqilgan usul asosida olingan fibroin va gemosorbentning tuzilishi IQ-spektroskopiyasi usuli yordamida o’rganildi (4-rasm).

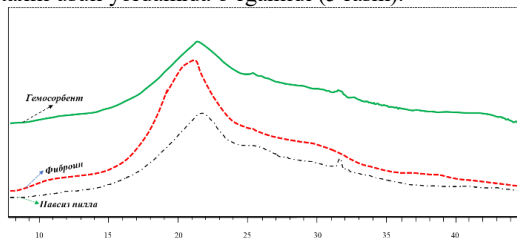


4 rasm. Namunalarning IQ-spektrlari: 1-navsiz pilla, 2-polifunksional gemosorbent, 3- fibroin

4 rasmdagi IQ-spektr natijalariga ko’ra navsiz pilla, fibroin va u asosida olingan gemosorbentda 1514 – 1521 cm^{-1} sohalarida -CO-NH- guruhlari xos yutilishlar, 1640-1653, 1514-1521 va 1229-1235 cm^{-1} sohalarida Amid I, II va III uchun xos yutilishlar aniqlandi.

Polifunksional gemosorbent namunasi esa Amid I, II va III diapazonlarida cho’qqilarning siljishi va intensivligidagi farqlar orqali oqsilning ikkilamchi tuzilmasida sezilarli qayta tashkil topishlarni ko’rsatadi. Bu holat gemosorbent sintezi jarayonida oqsil zanjirida yangi funksional guruhlarning hosil bo’lishi va molekullarning konformatsion o’zgarishi bilan izohlanadi.

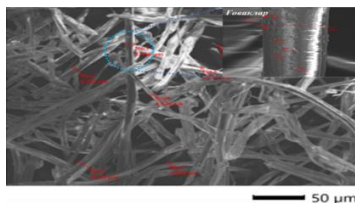
Navsiz pilla, fibroin va u asosida gidrolizlash va modifikasiyalash orqali olingan polifunksional gemosorbentning amorf-kristall tuzilishi rentgen strukturaviy taxlil usuli yordamida o’rganildi (5 rasm).



5 rasm. Namunalarning rentgenogramma tasvirlari

Navsiz pilla, fibroin va gemosorbent difraktogrammalaridagi $2\theta=22^\circ$ sohasida maksimal kristall hududlar aniqlandi. Olingan natijalar asosida navsiz pilla tarkibidagi kristall hududlar 53%, fibroinda 65% gacha ortganligi, bu esa o’z navbatida fibroin tarkibidagi serisin suvli sharoitda gidrolizlash jarayonida chiqib ketishi hisobiga sodir bo’lganligi bilan izohlash mumkin. Fibroinni suvli sharoitda gidrolizlash va ushbu gidrolizlangan fibroinni fizik omillar ta’sirida modifikasiyalash orqali, gemosorbentning kristallanish darajasi fibroinga nisbatan pasayganligi, qiymati 46 % ni tashkil etishi aniqlandi. Bu jarayonda O’YUCH nurlar bilan ishlov berilgan vaqtda tola tarkibidagi suv bug’lari tola yorib chiqishi hisobiga tola g’ovaksimon holatga o’tadi.

Fibroin asosida olingan gemosorbent namunalari sirtini morfologik tadqiq qilish skanerlovchi elektron mikroskopi yordamida amalga oshirildi (6-rasm).



6 rasm. Fibroin asosida olingan polifunksional gemosorbent SEM tasviri

Fibroindan gidrolizlash va modifikasiyalash orqali olingan gemosorbentning SEM tahlilida, gemosorbent tolasi yuzasida g’ovaklar paydo bo’lganligi qayd etildi (11 rasm). Mazkur holat fibroin tolasini suvli sharoitda o’ta yuqori chastotali nurlar yordamida nurlantirish ta’sirida modifikasiyalash orqali suv molekullari qizdirilishi natijasida bug’ holatiga katta tezlikda o’tishi

va "portlash effekti" hisobiga g'ovaklar hosil bo'lganligi bilan izohlandi. Bu esa tola yuzasida ko'p sonli funksional guruhlar hosil bo'lishiga olib keladi. Natijada, ushbu hosil bo'lgan yangi g'ovaklar va funksional guruhlar hisobiga gemosorbentning sorbsion xossasini keskin oshirishiga sabab bo'ladi.

Xulosa. Ushbu tadqiqotda asosiy xom ashyo sifatida tanlangan "navsiz pilla" organik va anorganik qo'shimchalardan tozalanib, gidrotermik gidroliz orqali toza seritsin va fibroin olindi. Toza fibroin gidrotermik gidroliz, ultratovushli dispergatsiya va yuqori chastotali nurlanish yordamida modifikatsiya qilinib, tolasimon polifunksional gemosorbentlar sintez qilindi. Namunalarda tarkibidagi reaksiya faol guruhlar patensimetrik titrlash, kimyoviy va fizik-kimyoviy usullar yordamida aniqlandi. Tadqiqot natijalari funksionallashtirilgan fibroindan original gemosorbent olish imkoniyatini tasdiqladi.

Ushbu tadqiqot ishi Innovation rivojlanish agentligi tomonidan moliyalashtirilgan AL-18-722212919 sonli amaliy loyihasi doirasida bajarilgan.

ADABIYOTLAR

1. Ronco C., Bellomo R., Kellum J.A. Extracorporeal blood purification in critical illnesses: the future is now. *Critical Care*, 2019; 23(1):66. <https://doi.org/10.1186/s13054-019-2346-7>.
2. Honoré P.M., Hoste E.A., Molnár Z., et al. Cytokine removal in human septic shock: Where are we and where are we going? *Annals of Intensive Care*, 2019; 9(1):56.
3. Moradi M., Bagherzadeh M., Askari M., et al. Recent advances in the design of nano-sorbent materials for selective removal of toxins in hemoperfusion. *Materials Science and Engineering: C*, 2021; 119:111602.
4. Zhao J., Song J., Li Y., et al. Application of activated carbon in medical field: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020; 56:1-16.
5. Wang Y., Zhao Y., Tian F., et al. Biopolymer-based sorbent materials for heavy metal removal: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 2021; 19(4):2777–2806.
6. Kundu J., Poole-Warren L.A., Martens P.J. Silk fibroin biomaterials for tissue engineering applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018; 109:447–456.
7. Kim S.H., Kim S., Lee J.H., et al. Biodegradable silk fibroin-based functional nanomaterials: From preparation to applications in biomedical fields. *Materials Science and Engineering: C*, 2021; 119:111646.
8. Numata K., Kaplan D.L. Silk-based delivery systems of bioactive molecules. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2010; 62(15):1497-1508.
9. Koh L.D., Cheng Y., Teng C.P., et al. Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials. *Progress in Polymer Science*, 2015; 46:86-110. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.02.001>
10. Сарымсаков А.А., Ярматов С.С., Эшчанов Х.О. Полифункциональные гемосорбенты на основе волокнистых отходов натурального шелка // Журнал Узбекский-химический. 2019. № 3. –С. 67-75.
11. Патент ИАП 06273. Рашидова С.Ш., Сарымсаков А.А., Ярматов С.С., Балтаева М.М. Способ получения функциональных биологически активных продуктов серисина, гемо- и энтеросорбентов на основе фиброина// 2020. Расмий ахборотнома №9.
12. Sarymsakov, A.A., Yarmatov, S.S. & Yunusov, K.E. Preparation and Physicochemical Properties of a Hemosorbent Derived from *Bombyx mori* Cocoon Fibroin. *Russ J Appl Chem* **95**, 988–995 (2022).
13. Sarymsakov, A.A., Yarmatov, S.S. & Yunusov, K.E. Physicochemical, Sorption, and Morphological Characteristics of *Bombyx Mori* Silkworm Cocoon Fibroin and a Multifunctional Hemosorbent Obtained on Its Basis. *Polym. Sci. Ser. A* **65**, 256–263 (2023).
14. Shestakova, Daria & San'kova, N. & Parkhomchuk, Ekaterina. (2023). Conductometric and Potentiometric Titration of Carboxyl Groups in Polymer Microspheres. *Polymer Science, Series A*. 65.
15. Faghihzadeh F., Anaya N.M., Schiffman L.A. et al. Fourier transform infrared spectroscopy to assess molecular-level changes in microorganisms exposed to nanoparticles. *Nanotechnol. Environ. Eng.* 2016, 1, 1.
16. Hodoroba V-D., Rades S., Salge T., Mielke J., Ortel E., Schmidt R. Characterisation of nanoparticles by means of high-resolution SEM/EDS in transmission mode. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, 109, 012006.
17. Tarani, E., Arvanitidis, I., Christofilos, D. et al. Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study. *J Mater Sci* 58, 1621–1639 (2023).
18. Swarnalatha K., Prathima K.S. /Application Of Debe-Scherrer Formula In The Determination Of Silver Nano Particles Shape/ *International Journal Of Management, Technology And Engineering*, 2018, V. 8(12), pp. 81-84.