Journal of Baku Engineering University

ISSN 2521-6317

Volume 7
Number 2
2023

CHEMISTRY *and* BIOLOGY

Journal is published twice a year
Number - 1. June, Number - 2. December

An International Journal

https://acce.beu.edu.az

Editor-in-chief

Elshad Abdullayev

Co - Editors

Ramil Rzayev

Hasanaga Mayilov

Editorial advisory board

Ahmed Haciyev (Institute of Physiology, Azerbaijan)
Asif Manafov (Institute of Zoology, Azerbaijan)
Etibar Ismaiylov (Institute of Petrochemical Process)
Khudaverdi Gambarov (Baku State University, Azerbaijan)
M.Iqbal Choudhary (University of Karachi, Pakistan)
Niyaz Safarov (Biotechnology Research Centre, BSU,Azerbaijan)
Nagi Musayev(Baku State University, Azerbaijan)
Penah Muradov (Institute of Microbiology, Azerbaijan)
Ralfred Hasanov (Baku State University, Azerbaijan)
Ramin Bayramli (Azerbaijan Medical University, Azerbaijan)
Rufat Agalarov (Biotechnology Research Centre, BSU, Azerbaijan)
Ulviyya Hasanova (Baku State University, Azerbaijan)
Yashar Feyziyev (Institute of Botany, Azerbaijan)
Yusif Abdullayev (Baku Engineereng University, Azerbaijan)
Gulshan Agayeva(Baku State University, Azerbaijan)

International Advisory board

Abel Maharramov (Baku State University, Azerbaijan)
Aneli Nedelcheva (Sofia University "St.Kliment Ochridski", Bulgaria)
Atta-ur-Rahman (Universiy of Karachi, Paksitan)
Alexey Shaytan (Russian, Moscow State University)
Elshad Gurbanov (BSU, Azerbaijan)
Garib Murshudov (York Academi, London, UK)
Ismayil Aliyev (BSU, Azerbaijan)
Memmed Babanli (Baku State University, Azerbaijan)
Metin Balci (METU, Turkey)
M. Iqbal Choudhary (Universiy of Karachi, Paksitan)
Nurettin Shahin (Mugla University, Turkey)
Suleyman Allahverdiyev (Russian Academy of Sciences, Russia)
Taleh Yusifov (University of California, USA)
Vagif Abbasov (Institute of Petrochemical Process, Azerbaijan)
Valida Ali-zade (Institute of Botany, Azerbaijan)
Valentin Ananikov (Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russia)
Valeri I. Bukhtiyarov (Boreskov Institute of Catalysis, Russia)
Vladimir Pashenko (Moscow State University, Russia)
Yunus Dogan (Ege University, Turkey)
Elshad Gurbanov *(Baku State University, Azerbaijan)*
Sveta Demuxammedova (Baku State University, Azerbaijan)

Executive Editors

Shafag Alizade

Assistant Editors

Gulnara Akhverdiyeva

Rana Abbasli

Design

Ilham Aliyev

Contact address

Journal of Baku Engineering University
AZ0101, Khirdalan city, Hasan Aliyev str. 120, Absheron, Baku, Azerbaijan
Tel: *00 994 12 - 349 99 95* ***Fax:*** *00 994 12 349-99-90/91*
e-mail: *chemstrybiology@beu.edu.az,* *journal@beu.edu.az*
web: *http://journal.beu.edu.az*
facebook: *Journal Of Baku Engineering University*

Copyright © Baku Engineering University

ISSN 2521-6317

ISSN 2521-6317

Journal of Baku Engineering University

CHEMISTRY and BIOLOGY

Baku - AZERBAIJAN

J O U R N A L O F B A K U E N G I N E E R I N G U N I V E R S I T Y
CHEMISTRY AND BIOLOGY
2023. Volume 7, Number 2

CONTENTS

MONOMERIC AND GEMINI-LIKE AMPHIPHILES CONSTRUCTED FROM PIPERAZINE DERIVATIVE AND LINOLENIC ACID
Elgun E. Hasanov, Ravan A. Rahimov, Saida F. Ahmadbayova ____ *113*

СУЛЬФОНАТНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ
К.А. Салманова ____ *126*

LABORATORİYA ŞƏRAİTİNDƏ REAGENTLƏRİN ÇOXFUNKSİYALI XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ
H.R.Qurbanov, A.V. Qasımzadə ____ *132*

ENTEROSORBENTLƏR: MÜASİR KONSEPSİYA VƏ TƏTBİQİ
Seyidova Çiçək Mirməhəmməd, Fətullayeva Sevda Surxay, Zeynalov Nizami Allahverdi ____ *143*

СИНТЕЗ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ДИФЕНИЛКАРБАЗИДА И ЕГО ИССЛЕДОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ
Байрамов Гияс ____ *151*

MÜASİR FARMAKOKİMYADA AĞILLI POLİMER HİDROGELLƏRİN VƏ ONLARIN METAL NANOKOMPOZİTLƏRİNİN TƏTBİQİ PERSPEKTİVLƏRİ
C.E. Quliyeva, N.A. Zeynalov ____ *158*

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF Fe (III) IONS BY POLYMER ADSORBENT: ADSORPTION ISOTHERMS AND KINETICS
Eyyubova E.J. ____ *171*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННО ЦЕННЫХ КОМПАНЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ОТХОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ РУД
Гулиева А.А., Тагиева Л.Т., Рафиева Х.Л. ____ *178*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ LNBVTE3 (ГДЕ LN-HO, BV-SB, Bİ)
Фуад Садыгов, Нармин Мамедова, Теймур Ильяслы, Саба Мамедова, Ганира Балакишиева, Карим Рагимов ____ *183*

POLİVİNİL XLORİDİN TERMİKİ DESTRUKSİYASI VƏ STABİLLƏŞDİRİLMƏSİ
Həsənov R.M., Məmmədova R.E., Əmirov S.Q ____ *188*

RESEARCH OF ECOLOGICAL-CHEMICAL INDICATORS OF KHOJASAN LAKE OF THE ABSHERON PENINSULA
Mustafayev Islam., Hajiyeva Sevinj., Aliyeva Tarana ____ *195*

AZƏRBAYCANDA ASCOCHYTA LIB. CİNSİ GÖBƏLƏKLƏRİ, ONLARIN TAKSONOMİK TƏRKİBİ VƏ SAHİB BİTKİLƏRİ
X.R.Apbayeva, E.Ə.İsgəndərli, D.N.Ağayeva ____ *199*

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2023. Volume 7, Number 2 ***Pages 113-125***

UOT: 631.52:576.3

MONOMERIC AND GEMINI-LIKE AMPHIPHILES CONSTRUCTED FROM PIPERAZINE DERIVATIVE AND LINOLENIC ACID

ELGUN E. HASANOV[1,2], RAVAN A. RAHIMOV[1,2,3], SAIDA F. AHMADBAYOVA[2]

[1]*Department of Chemical Engineering, Baku Engineering University, Hasan Aliyev str. 120, Baku, Absheron, AZ0101, Azerbaijan*

[2]*Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Hojaly ave. 30, AZ 1025, Baku, Azerbaijan*

[3]*Department of Chemical Engineering, School of Engineering and Applied Science, Khazar University, 41 Mahsati Str., AZ 1096, Baku, Azerbaijan*

ehasanov1@beu.edu.az, rarahimov@beu.edu.az

ABSTRACT

Gemini-like surfactant and its monomeric analogue have been synthesized from piperazine derivative and linolenic acid. Synthesized compounds have been characterized by FTIR spectroscopy. Micellization and adsorption properties of the synthesized amphiphiles have been studied using electrolytic conductivity and ring tensiometry methods. It has been determined that monomeric surfactant EPPO-LN has two distinct CMCs. Better stabilized micelles of monomeric surfactant EPPO-LN has been justified. Dynamic Light Scattering has been performed to investigate the size distribution of the micelles formed in solutions of both EPPO-LN and EPPO-LN_2. Conformational search has been done applying MMFF94 force field in MacroModel software to identify stable conformers for EPPO-LN_2 and both isomers of EPPO-LN. The electrostatic potential surfaces have been calculated for all optimized geometries applying B3LYP/6-31G(d) Density Functional Theory in Gaussian 09W.

Keywords: gemini-like, monomeric, surfactant, molecular mechanics, MMFF94, DFT

PİPERAZİN TÖRƏMƏSİ VƏ LİNOLEİN TURŞUSU ƏSASINDA MONOMER VƏ GEMİNİ TİPLİ AMFİFİL MADDƏLƏR

XÜLASƏ

Piperazin törəməsi və linolen turşusu əsasında gemini tipli səthi-aktiv maddə və onun monometrik analoqu sintez edilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələr İQ spektroskopiya metodu ilə analiz edilmişdir. Sintez olunmuş səthi-aktiv birləşmələrin mitseləmələgətirmə və adsorbsiya xassələri elektrik keçiriciliyi və tensiometrik üsulla müəyyən edilmişdir. Monomerik səthi-aktiv maddə EPPO-LN-nun iki müxtəlif KMQ-yə malik olması aşkar edilmişdir. Monomerik səthi-aktiv maddə EPPO-LN-nun daha stabil mitsel quruluşuna malik olması əsaslandırılmışdır. Dinamik İşığın Səpələnməsi üsulu tətbiq edilməklə EPPO-LN və EPPO-LN_2-nin məhlulda əmələ gətirdiyi mitsellərin ölçülərinin paylanma profilləri öyrənilmişdir. MMFF94 qüvvə sahəsi tətbiq edilməklə MacroModel proqramı vasitəsilə EPPO-LN_2 və EPPO-LN-nun mümkün iki izomerinin stabil fəza quruluşunu tətbiq etmək məqsədilə nəzəri konformasiya analizi aparılmışdır. Optimallaşdırılmış fəza quruluşları əsasında Gaussian 09W proqramında B3LYP/6-31G(d) sıxlıq funksional nəzəriyyəsi tətbiq edilməklə elektrostatik potensial sxemləri qurulmuşdur.

Açar sözlər: gemini tipli, monomerik, səthi aktiv maddə, molekulyar mexanika, MMFF94, DFT

МОНОМЕРНЫЕ И БЛИЗНЕПОДОБНЫЕ АМФИФИЛЫ, ПОСТРОЕННЫЕ ИЗ ПРОИЗВОДНОГО ПИПЕРАЗИНА И ЛИНОЛЕЕВОЙ КИСЛОТЫ

РЕЗЮМЕ

Гемини-подобное ПАВ и его мономерный аналог синтезированы из производного пиперазина и линоленовой кислоты. Синтезированные соединения охарактеризованы методом ИК спектроскопии. Методами электролитической проводимости и кольцевой тензиометрии изучены мицеллационные и

адсорбционные свойства синтезированных амфифилов. Установлено, что мономерное ПАВ EPPO-LN имеет две различные ККМ. Обоснована лучшая стабилизация мицелл мономерного ПАВ EPPO-LN. Динамическое рассеяние света было выполнено для исследования распределения по размерам мицелл, образующихся в растворах как EPPO-LN, так и EPPO-LN_2. Конформационный поиск был проведен с применением силового поля MMFF94 в программном обеспечении MacroModel для идентификации стабильных конформеров для EPPO-LN_2 и обоих изомеров EPPO-LN. Поверхности электростатического потенциала были рассчитаны для всех оптимизированных геометрий с применением Теории Функционала Плотности B3LYP/6-31G(d) в Gaussian 09W.

Ключевые слова: гемини-подобные, мономерные, поверхностно-активные вещества, молекулярная механика, MMFF94, DFT

Introduction

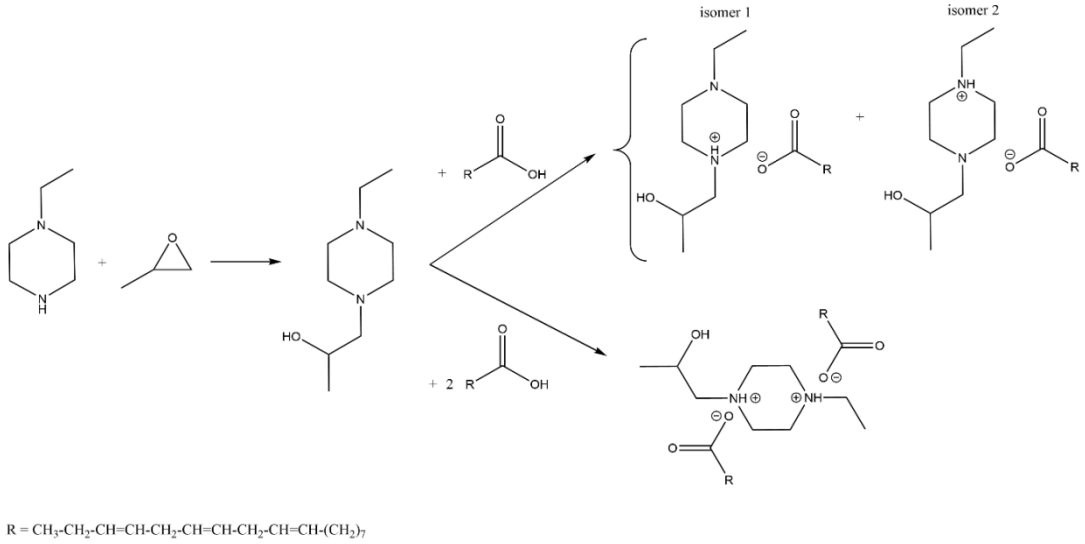
Dimeric or gemini amphiphiles differ from monomeric ones with presence of dual hydrophilic and hydrophobic groups in their molecular structure. It has been proved that dimeric surfactants exhibit improved surface activity performance in comparison to monomeric amphiphilic agents in general [1, 2]. Moreover, the comparison of different properties of monomeric surfactants and gemini surfactants having the same hydrophobic and hydrophilic groups reveals that conjoining two amphiphilic fragments has a dramatic effect on the explored properties. Several studies on the comparison of properties of monomeric and corresponding gemini surfactants have been published in scientific literature. Tehrani-Bagha and Holmberg [3] synthesized two different classes of cationic surfactants with cleavable ester bond: dodecyl esterquat and dodecyl alkyl betainate type surfactants. The surfactants were constructed in both monomeric and dimeric configurations to study the differences between performances of monomeric and corresponding gemini molecular structures. Surface plasmon resonance (SPR) and quartz crystal microbalance (QCM) methods were used to study the adsorption behavior of the surfactants at a surface containing 90% methyl groups and 10% carboxyl groups. It was determined that the gemini surfactants cover the surface more effectively than the corresponding monomeric surfactants do and thus have better adsorption properties. Brycki et al. [4] compared various properties of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and its gemini analogue – hexamethylene-1,6-bis(N-dodecyl-N,N-dimethylammonium bromide) (12-6-12). CMC of 12-6-12 was noted to be around 15-16 times lower than CMC of DTAB. The Gibbs energy of micellization of 12-6-12 was also significantly lower than that of DTAB, indicating better thermodynamic inclination towards micellization. Comparison of antimicrobial properties of 12-6-12 and DTAB indicated that 12-6-12 had several times lower minimum inhibitor concentration (MIC) against various gram-positive and gram-negative microorganisms in comparison to DTAB. Abo-Riya et al. [5] obtained monomeric and gemini surfactants with sulfonate groups using ethylenediamine, alkyl halides and sodium 3-chloro-2-hydroxypropane-1-sulfonate. Surface activity, emulsion stability, foamability and petroleum dispersing properties of the synthesized surfactants were evaluated. It was determined that gemini sulfonic surfactants have lower CMC, better emulsion stability and higher foamability in comparison to their monomeric analogues. Both gemini and monomeric surfactants scored high in terms of petroleum collecting/dispersing properties.

In this work we report the synthesis of monomeric and gemini-like amphiphilic structures based on piperazine derivative and linolenic acid. Surface tension, electrolytic conductivity and dynamic light scattering (DLS) techniques were utilized to study the

properties of obtained amphiphiles. In addition, computational techniques such as Molecular Mechanics (MM) and quantum chemistry methods were applied to investigate various properties of the synthesized structures.

Experimental

Synthesis and Characterization



Scheme 1 Synthesis of monomeric and gemini-like surfactants

Piperazine derivative alkanolamine, 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine was synthesized from the reaction of piperazine and propylene oxide in equimolar ratio according to a previously reported procedure [6]. Monomeric and gemini-like surface-active compounds were synthesized by neutralizing the alkanolamine with linolenic acid in 1:1 and 1:2 molar ratio, respectively. The reactions were performed at room temperature under pH-neutral conditions (see **Scheme 1**). The obtained products were characterized using FTIR technique with a Bruker LUMOS FT-IR spectrometer.

Surface Tension and Conductivity Measurements

The surface tension of the aqueous surfactant solutions was measured using a KSV Sigma 702 tensiometer applying Du Noüy ring tensiometry. Electrolytic conductivity of the aqueous surfactant solutions was measured with a CO 3000L benchtop conductivity meter. Surface tension and electrolytic conductivity of the distilled water used to prepare the solutions was 71.5 mN/m and 1.5 μS/cm, respectively. All measurements were taken at 25°C and repeated three times to ensure reproducibility of the data.

Dynamic Light Scattering

The size distribution of aggregates formed in aqueous surfactant solutions was determined via Dynamic Light Scattering (DLS) method. The DLS scans were performed at 25°C with a Horiba LB-550 analyzer using a 650 nm laser diode generating a 5mW light beam. Particles from 1 nm to 6000 nm hydrodynamic radius were included in DLS scan. The diffusion coefficient (D) of particles was determined with CONTIN algorithm. The equivalent hydrodynamic radius (R_h) was evaluated using the Stokes−Einstein equation.

Results and Discussion

Characterization of Products

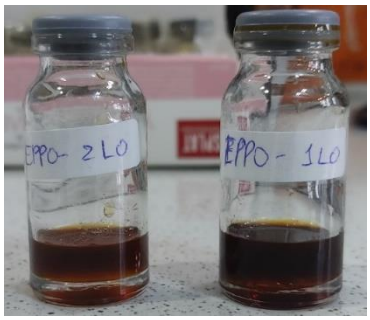


Figure 1 EPPO-LN$_2$ and EPPO-LN at room temperature

Gemini-like surfactant EPPO-LN$_2$ (synthesized from 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine and linolenic acid in 1:2 mole ratio) is a reddish-brown liquid at room temperature (see **Figure 1**). The product has good solubility in water. IR spectrum: 3390.18 (ν O-H), 3009.93 (ν CH=), 2960.60 (ν_{as} CH_3), 2925.61 (ν_{as} CH_2), 2853.73 (ν_s CH_2), 1715.18 (ν C=O), 1562.80 (ν C-O-O$^-$), 1456.30 (δ_{as} CH_3), 1373.37 (δ_s CH_3), 1159.38 (ν C-N), 1047.84 (C-C-O), 719.42 (ρ CH_2) (see **Figure 2**).

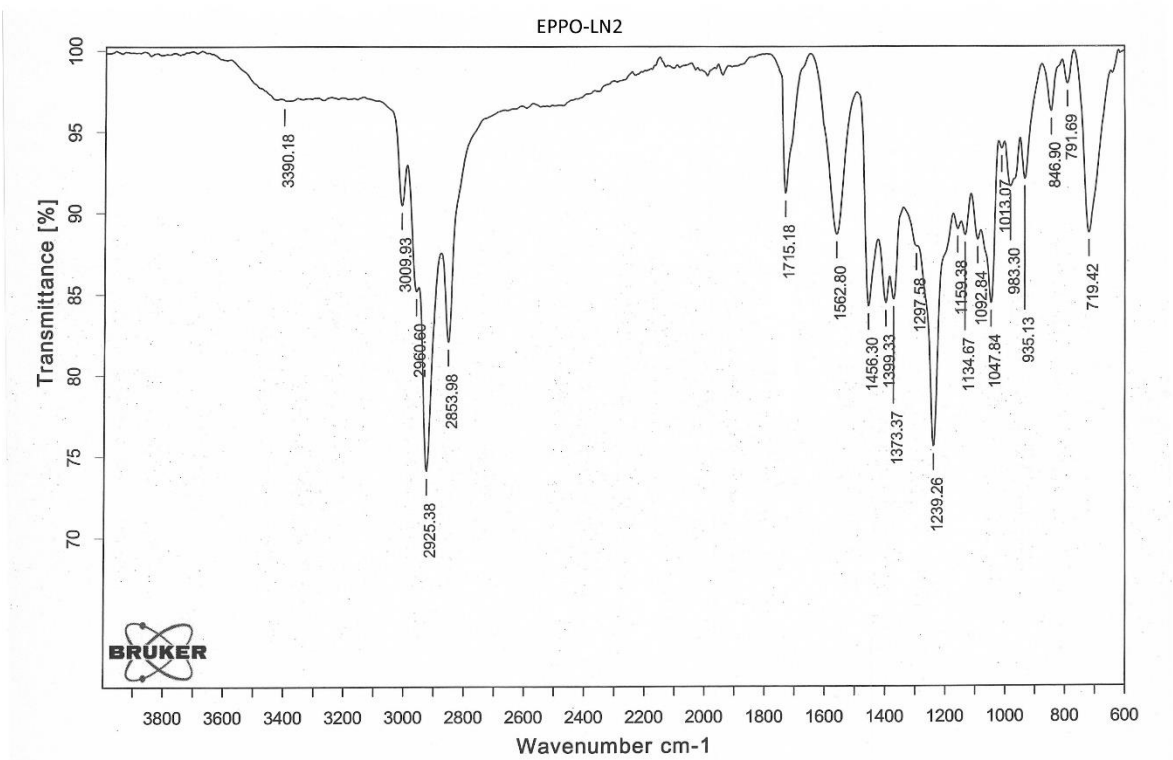


Figure 2 IR spectrum of EPPO-LN$_2$

Monomeric surfactant EPPO-LN (synthesized from 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine and linolenic acid in 1:1 mole ratio) is a reddish-brown liquid at room temperature (see **Figure 1**). The product has good solubility in water. IR spectrum: 3391.14 (ν O-H), 3009.60 (ν

CH=), 2963.10 (ν_{as} CH_3), 2925.61 (ν_{as} CH_2), 2853.73 (ν_s CH_2), 1717.33 (ν C=O), 1571.90 (ν C-O-O^-), 1455.79 (δ_{as} CH_3), 1374.02 (δ_s CH_3), 1161.33 (ν C-N), 1060.10 (C-C-O), 718.82 (ϱ CH_2) (see **Figure 3**).

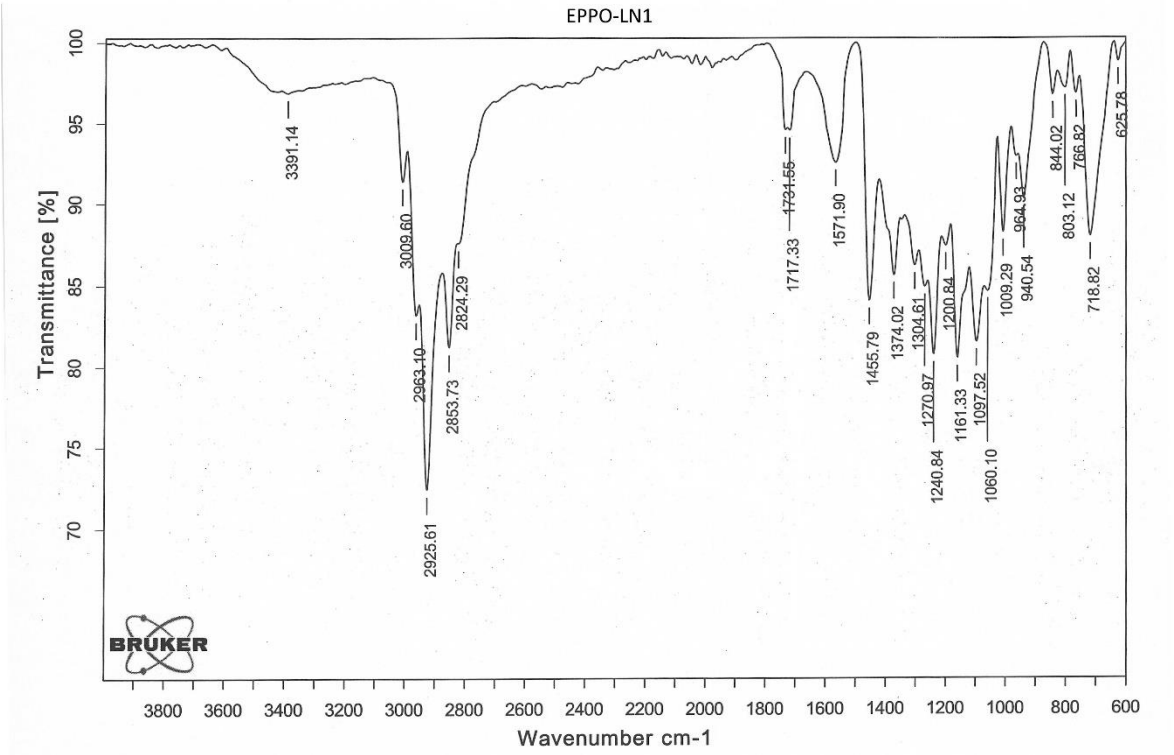


Figure 3 IR spectrum of EPPO-LN

Micellization Properties

The critical micelle concentration (CMC) is the lowest concentration at a given temperature where the surfactant molecules start to form self-assembled structures – micelles in the solution. Micellization is closely related to many technological processes involving surfactant solutions such as wetting, foaming, emulsification, solubilization and detergency [7]. High CMC is not a desirable property for a surfactant. Conductometry is one of the most common and reliable methods for determining the CMC of a surfactant. Conductivity (κ) vs concentration plots of aqueous surfactant solution show a break point at CMC. Conductometry method was applied to measure the CMC of surfactants EPPO-LN and EPPO-LN_2. Conductivity (κ) vs concentration plots of the surfactants are presented below (see **Figure 4**). Analysis of the data presented in **Figure 4** indicates that conductivity plot of EPPO-LN_2 show only a single break point. Whilst conductivity plot of EPPO-LN unusually has two break points, corresponding to two different CMCs, one at 2.129 mM and the second CMC at 0.692 mM (see **Table 1**). Micellar systems having two CMCs have been reviewed by Bergström [8] and it was concluded that a second CMC occurs due to transition from one type of micelle to another. In this work the CMC value observed for the gemini-like amphiphile EPPO-LN_2 is almost the same as the CMC-2 of the monomeric surfactant EPPO-LN. One thing to mention about EPPO-LN_2 and EPPO-LN is that their hydrophobic groups are interacting with hydrophilic ammonium cation via non-covalent interactions. Closeness of CMC-2 of EPPO-LN to that of EPPO-LN_2 can be explained by the fact that at lower

concentrations two linoleate tails interact with a single 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine di-cation. When EPPO-LN is dissolved in water di-cationic form of 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine moiety can be formed from its mono-cationic form by further protonation by water molecules. However, since basicity of 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine is low its di-cationic configuration is formed at a low concentration. Thus, between CMC-2 and CMC-1 micelles formed in the aqueous solution of EPPO-LN are essentially constructed from its gemini-like analogue, EPPO-LN_2. Above CMC-1 the micellar structure changes and micelles constructed from EPPO-LN monomers are formed.

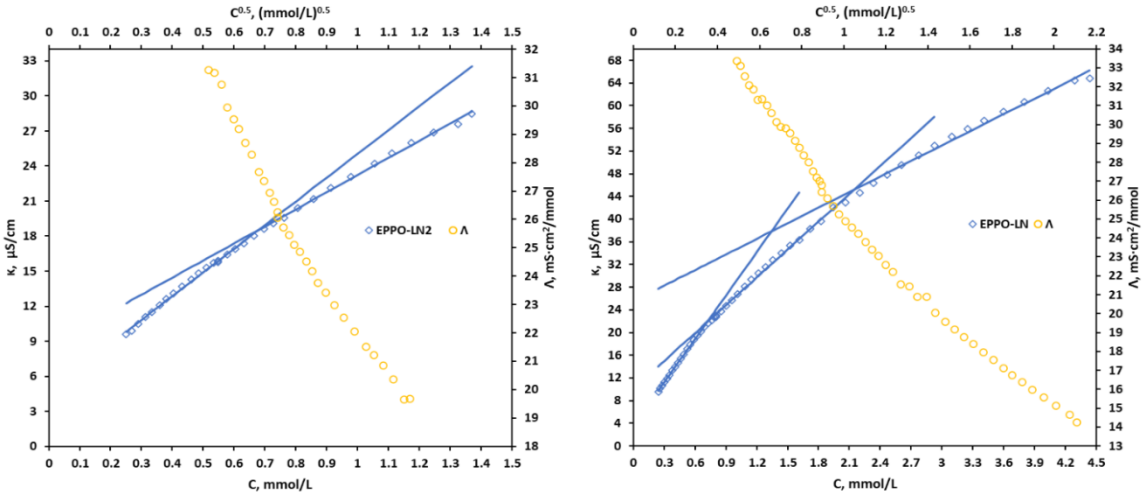


Figure 4 Conductivity plots of EPPO-LN_2 and EPPO-LN

Degree of binding of the counterions to the micelles (β) have been calculated from the conductivity measurements with the following formula, where s_2 and s_1 are slopes of conductivity (κ) vs concentration curves above and below CMC and α is degree of counterion dissociation:

$$\beta = 1 - \alpha = 1 - \frac{s_2}{s_1} \qquad (1)$$

Values of β presented in **Table 1** indicate that degree of counterion binding to micelles formed at CMC-1 of EPPO-LN is higher than the value observed at CMC-2. At CMC-1 of EPPO-LN only one 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine cation per linoleate anion is binding to the micelle formed by hydrophobic linoleate groups. However, at CMC-2 of EPPO-LN and CMC of EPPO-LN_2 the number of 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine counterions bound to the micelle is half the number of linoleate anions. In addition, the value of β at CMC-2 of EPPO-LN is higher compared to the β value of EPPO-LN_2. Employing the principle stated above, it is possible to conclude that there is higher concentration of "free" 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine counterions in case of EPPO-LN at its CMC-2. Thereby, resulting in higher degree of counterion binding to the micelles in EPPO-LN solution at CMC-2, which have a similar construction to the micelles of EPPO-LN_2.

Ion pairing and premicellar association or premicellar aggregation in ionic gemini surfactant solutions have been investigated by Zana [9] using electrolytic conductivity method. The study highlights that ion pairing in the solution results in a partial neutralization of electrical charges on the oppositely charged counterions and thus in a loss

of conductivity. This phenomenon manifests itself as a positive curvature towards concentration axis on a molar conductivity (Λ) vs square root of molar concentration ($C^{0.5}$) plot. On the other hand, premicellar aggregation can be traced by appearance of a maximum on Λ vs $C^{0.5}$ plot. The molar conductivity (Λ) of a solution at any concentration can be calculated by:

$$\Lambda = \frac{\kappa - \kappa_0}{c} \quad (2)$$

In Eq. 2 above κ is conductivity of solution while κ_0 is conductivity of the solvent. Λ vs $C^{0.5}$ plots of EPPO-LN_2 and EPPO-LN shown in **Figure 4** does not display a maximum or an inflection towards $C^{0.5}$ axis.

The Gibbs free energy of micellization of gemini-like surfactant EPPO-LN_2 was calculated by the equation proposed by Zana [10]:

$$\Delta G^0_{mic} = RT(0.5 + \beta)\ln X_{CMC} - \left(\frac{RT}{2}\right)\ln 2 \quad (3)$$

Another equation proposed by Zana [10] for monomeric surfactants with two univalent counterions was used to calculate the Gibbs free energy of micellization at CMC-1 and CMC-2 of the monomeric surfactant EPPO-LN:

$$\Delta G^0_{mic} = RT(1 + \beta)\ln X_{CMC} \quad (4)$$

More negative free energy of micellization of EPPO-LN compared to that of EPPO-LN_2 can be explained by the higher degree of counterion binding to the micelles and thus better stabilized micellar structure.

Table 1 Different physicochemical parameters of EPPO-LN_2 and EPPO-LN

Surfactant	CMC×10^3 [mol/L]	γ_{CMC} [mN/m]	π_{CMC} [mN/m]	pC_{20}	Γ_{max}×10^{10} [mol/cm^2]	A_{min} [Å^2]	α	β	ΔG^0_{mic} [kJ/mol]	ΔG^0_{ads} [kJ/mol]
EPPO-LN_2	0.680	32.63	38.87	4.670	1.129	147.11	0.721	0.279	-22.70	-26.15
EPPO-LN (CMC-1)	2.134	30.77	40.73	4.347	1.758	94.47	0.559	0.441	-36.27	-38.59
EPPO-LN (CMC-2)	0.709	31.12	40.38	5.082	1.758	94.47	0.643	0.357	-37.89	-40.18

Surface Activity Parameters

The Gibbs adsorption isotherms of aqueous solutions of EPPO-LN and EPPO-LN_2 have been constructed based on surface tension measurements at 25°C (see **Figure 5**). Both surfactants exhibit high surface activity with minimum surface tensions reaching 30-32 mN/m. The adsorption isotherm of the gemini-like surfactant EPPO-LN_2 lies further to the left of the adsorption isotherm of monomeric surfactant EPPO-LN. This indicates that EPPO-LN_2 has a tendency to adsorb at the surface at lower concentrations. CMC points determined from conductivity study have been marked on the Gibbs adsorption isotherms with circles. The efficiency of a surfactant to reduce surface tension is usually expressed with pC_{20}, which is negative logarithm of the bulk surfactant concentration required to reduce water surface tension by 20 mN/m. The effectiveness of a surfactant to reduce surface tension is measured with surface pressure, π_{CMC}, which is basically surface tension of pure water minus the surface tension observed at CMC of the surfactant:

$$\pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{CMC} \quad (5)$$

Maximum surface excess concentration (Γ_{max}) is a quantity to express the amount of surfactant adsorbed per unit area of the air-water interface. The Gibbs adsorption equation is used to calculate the value of Γ_{max}:

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{nRT}\lim_{C\to CMC}\frac{d\gamma}{d\ln C} \quad (6)$$

In Eq. 6 above n is the effective number of molecular species at the interface. For gemini-like surfactant EPPO-LN$_2$ n=3 was chosen, whilst for the monomeric surfactant EPPO-LN the value is n=2. The minimum area per molecule at the air-water interface can thus be calculated using Γ_{max} by the following equation:

$$A_{min} = \frac{10^{16}}{N_A \Gamma_{max}} \quad (7)$$

The values of pC_{20}, π_{CMC}, γ_{CMC}, Γ_{max} and A_{min} calculated for EPPO-LN$_2$, and two CMCs of EPPO-LN are listed in **Table 1**. As expected, the area occupied by a single EPPO-LN molecule is smaller than the area occupied by EPPO-LN$_2$ molecule. Linked to the properties above the standard Gibbs free energy of adsorption of each one of the synthesized surfactants has been calculated by the following equation coined by Rosen and Aronson [11] and listed in **Table 1**:

$$\Delta G^0_{ad} = \Delta G^0_{mic} - 0.6023\pi_{CMC}A_{min} \quad (8)$$

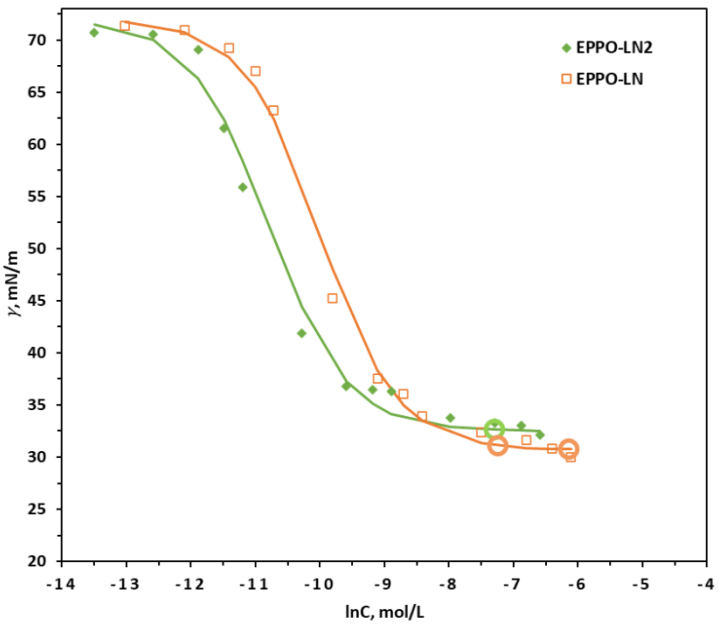


Figure 5 The Gibbs adsorption isotherms of EPPO-LN$_2$ and EPPO-LN

DLS Results

DLS measurements allow to determine particle size distribution, diffusion coefficient and hydrodynamic radii of the surfactant aggregates. Aggregate size distributions of EPPO-LN and EPPO-LN$_2$ have been presented in **Figure 6**. The size distribution plot of EPPO-LN shows that aggregate sizes at both CMC-1 and CMC-2 have identical patterns. The mean diameter of the aggregates in both CMCs is about 86 nm. The mean diameter of aggregates

of EPPO-LN_2 at 1xCMC and 2xCMC concentrations is 116 nm and 106 nm, respectively. In our previous report [6] altering the solution concentration had noticeable effect on particle sizes of the similarly constructed gemini-like surfactants. It can be argued that aggregate sizes being independent of concentration is a feature that is characteristic to linoleate tails.

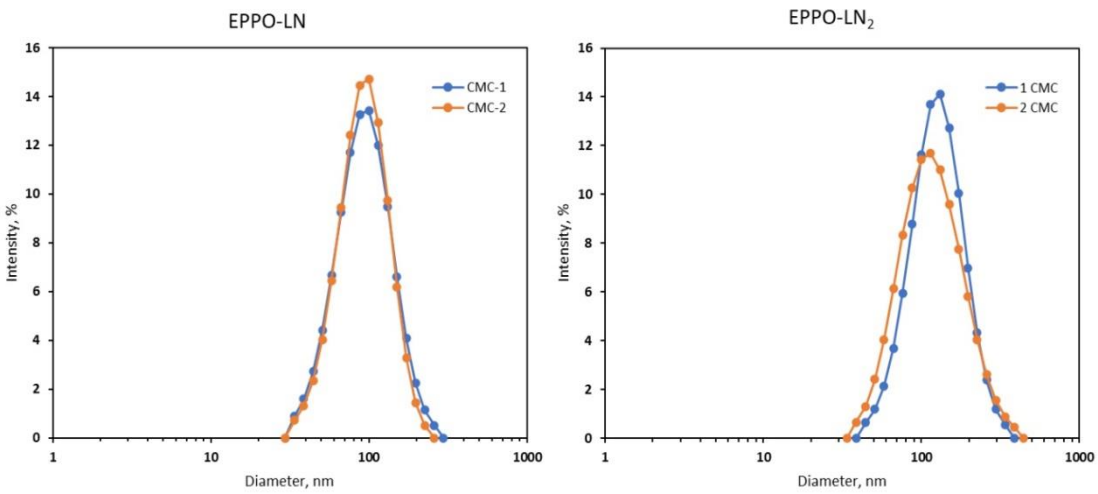


Figure 6 DLS size distribution of the aggregates formed by EPPO-LN and EPPO-LN_2

The diffusion coefficients of the surfactant particles were measured using DLS and listed in **Table 2** below. The hydrodynamic radius is of a particle is the radius of a hypothetical spherical particle with the same diffusion coefficient of the actual particle being analysed. The hydrodynamic radii of the particles were calculated using the measured diffusion coefficients with the Einstein-Stokes equation:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \qquad (9)$$

In the equation above D is diffusion coefficient in m^2/s, k_B is Boltzmann's constant (k_B=1.38064852×10^{-23} $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$), T is absolute temperature in K, η is dynamic viscosity of the solvent in Pa·s (10^{-3} Pa·s for water) and R_h is hydrodynamic radius of the micelles in m. The results of the calculation are given in **Table 2** below.

Table 2 Diffusion coefficients and hydrodynamic radii of surfactant particles

Surfactant	D [m^2/s]	R_h [nm]
EPPO-LN_2 (1xCMC)	1.5520 x10^{-12}	140.6
EPPO-LN_2 (2xCMC)	1.7077x10^{-12}	127.8
EPPO-LN (CMC-1)	2.1099 x10^{-12}	103.5
EPPO-LN (CMC-2)	2.0967 x10^{-12}	104.1

Sutherland et al. [12] did a valuable study on how to interpret DLS diffusion data for different classes of surfactants. They determined that for ionic surfactants DLS measured diffusion coefficient reflects the mutual diffusion coefficient which includes contributions from the micelles and the relatively mobile free surfactant molecules. Thus, the DLS measured diffusion coefficient, which is essentially mutual diffusion coefficient, is considerably greater than the micelle diffusion coefficient. This is the result of the mutual diffusion of the charged micelles together with relatively mobile counterions.

Molecular Mechanics Study

Molecular Mechanics (MM) methods are effectively utilized to model medium and large sized molecular systems and to optimize their molecular geometries. The effect of both covalent and non-covalent intermolecular and intramolecular interactions is modelled through MM algorithms employing the principles of classical mechanics [13, 14]. One of the most widely used classical all-atom MM force fields is MMFF94 force field developed by Halgren in Merck Research Laboratories [15]. MMFF94 force field has been used for modelling of various molecular systems involving surfactants [16-19].

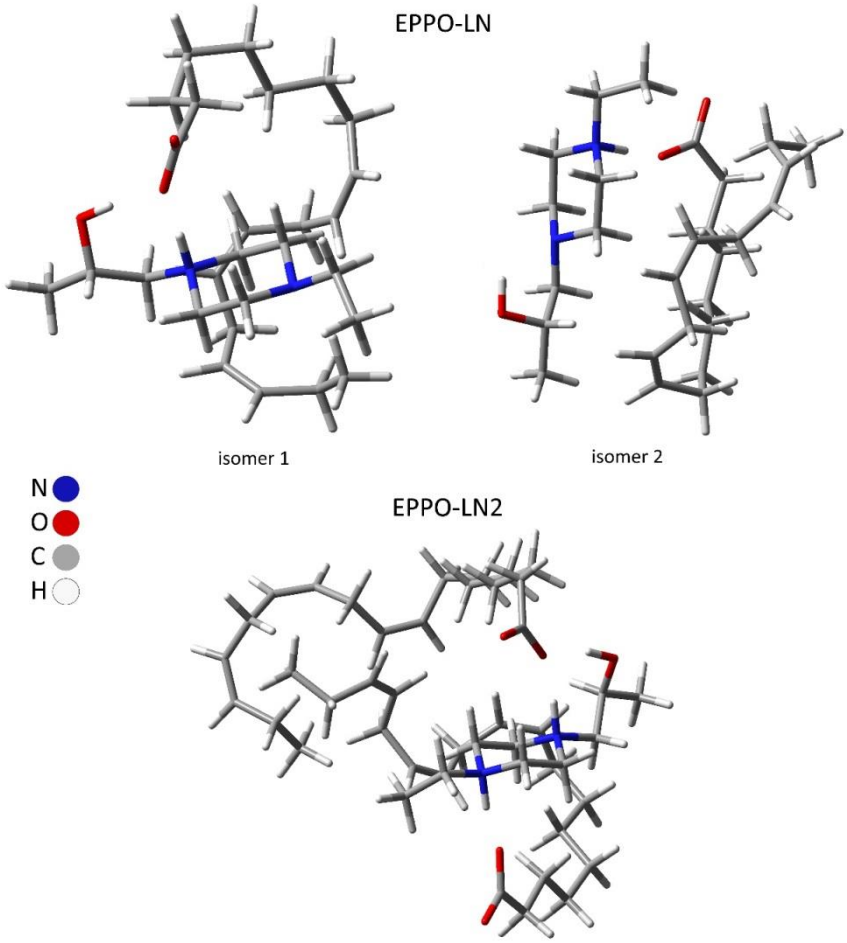


Figure 7 Optimized geometries of two isomers of EPPO-LN and EPPO-LN_2

Conformational search has been performed in MacroModel v14 [20] to study stable conformations of EPPO-LN_2 and EPPO-LN applying MMFF94 force field. The chosen solvent for the conformational search analysis was water since the properties of surfactants are studied in their aqueous solutions. Mixed Monte Carlo Multiple Minimum/Low-Mode conformational search method [21] was applied (10000 steps) for conformational analysis since this method provides a very good trade-off between fast convergence and accurate results. The PRCG (Polak-Ribiere Conjugate Gradient) [22] energy minimization scheme (8000 steps) was selected to minimize the analysed geometries. Conformers of EPPO-LN_2 and two isomers of EPPO-LN with minimal potential energy have been depicted in **Figure 7**. Interaction of the carboxylate head of the linoleate anions with positively charged ammonium groups is limited by rigid geometry of the piperazine ring since protons bonded

to the nitrogen atoms of 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine moiety are stabilized in axial positions only. Three cis-double bonds of the linoleate tail result in "V" shaped bending of the hydrophobic groups. Due to non-polar interactions between hydrocarbon chains tails of EPPO-LN_2 form close contact. This causes 1-(propane-2-olyl)-4-ethylpiperazine di-cation to be sandwiched between carboxylate heads of the linoleate groups where its NH^+ protons in anti-conformation can easily form electrostatic interactions with negatively charged carboxylate groups of two opposing linoleate tails.

Electrostatic Potential Maps

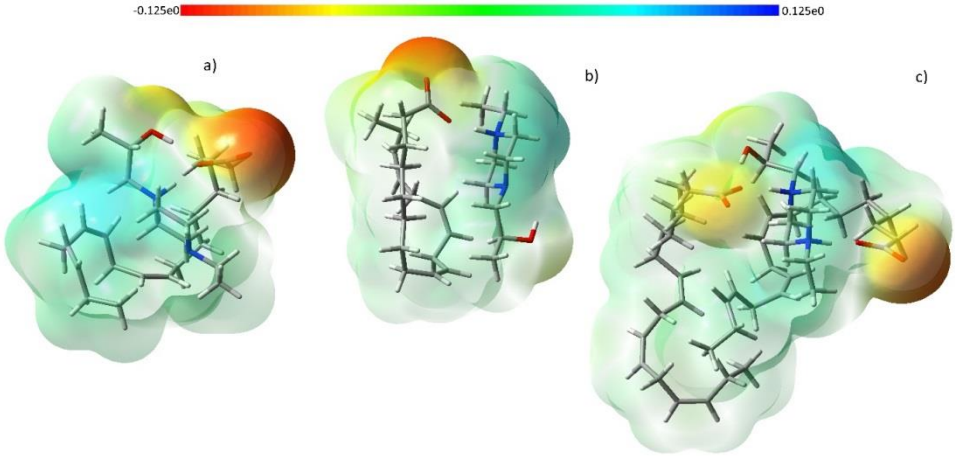


Figure 8 Electrostatic potential maps of isomer 1 (a) and isomer 2 (b) of EPPO-LN and EPPO-LN_2

Electrostatic potential maps (ESP) of the synthesized surfactants were generated in Gaussian 09 [23] using DFT method with B3LYP/6-31G(d) level of theory. The calculation was run for water environment. The results were visualized using GaussView. The analysis of ESPs provided in **Figure 8** shows that negative potential represented by carboxylate heads is the dominant charge. Positive potential is mainly centred over the regions of piperazine ring. However, it is partially shielded by the carboxylate groups and is not represented as strongly as the negative charge surfaces of the carboxylate heads. It is possible to predict that the obtained surfactants can adsorb at positively charged surfaces better due to dominance of negative charge distribution.

Conclusions

A gemini-like surfactant with piperazine head and linoleate tail group has been synthesized alongside its monomeric analogue. Both compounds displayed high surface activity and low CMC values. The monomeric surfactant having a single carboxylate tail group and diamine counterion had two distinct CMC points, one of which was very close to the CMC of its gemini-like counterpart. Higher counterion binding degree associated with both CMCs of the monomeric surfactant was indicative of more stable micellar structure. DLS measured particle size distribution data of both surfactants showed that mean particle size does not change considerably as the solution concentration is varied. MM study determined that rigid geometry of the piperazine fragment limits the possible configurations for feasible non-covalent interactions between carboxylate groups and ammonium cationic centers. ESP schemes reveal that obtained surfactants' negative charge surfaces have higher potential compared to positive charge surfaces.

REFERENCES

1. Sharma R., Kamal A., Abdinejad M., Mahajan R.K., Kraatz H.B., *Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of gemini surfactants*, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 248, No. 2016, p. 35–68, 2017.
2. Guerrero-Hernández L., Meléndez-Ortiz H.I., Cortez-Mazatan G.Y., Vaillant-Sánchez S., Peralta-Rodríguez R.D., *Gemini and Bicephalous Surfactants: A Review on Their Synthesis, Micelle Formation, and Uses*, International Journal of Molecular Sciences, Vol. 23, No. 3, 2022.
3. Tehrani-Bagha A.R., Holmberg K., *Cationic ester-containing gemini surfactants: Adsorption at tailor-made surfaces monitored by SPR and QCM*, Langmuir, Vol. 24, No. 12, p. 6140–6145, 2008.
4. Brycki B., Szulc A., Brycka J., Kowalczyk I., *Properties and Applications of Quaternary Ammonium Gemini Surfactant 12-6-12: An Overview*, Molecules, Vol. 28, No. 17, 2023.
5. Abo-Riya M.A., Baker S.A., *Novel synthesized anionic gemini and monomeric surfactants bearing sulphonate group as petro-dispersing/collecting agents: Design, characterization and surface-active properties*, Journal of Molecular Structure, Vol. 1274, p. 134502, 2023.
6. Hasanov E.E., Rahimov R.A., Abdullayev Y., Ahmadova G.A., *Symmetric and Dissymmetric Pseudo-gemini Amphiphiles Based on Propoxylated Ethyl Piperazine and Fatty Acids*, ChemistrySelect, Vol. 8, No. 48, p. e202303942, 2023.
7. Patist A., Oh S.G., Leung R., Shah D.O., *Kinetics of micellization: Its significance to technological processes*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 176, No. 1, p. 3–16, 2001.
8. Magnus Bergström L., *Second CMC in surfactant micellar systems*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, Vol. 22, p. 46–50, 2016.
9. Zana R., *Alkanediyl-α,ω-bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants: 10. Behavior in Aqueous Solution at Concentrations below the Critical Micellization Concentration: An Electrical Conductivity Study*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 246, No. 1, p. 182–190, 2002.
10. Zana R., *Critical micellization concentration of surfactants in aqueous solution and free energy of micellization*, Langmuir, Vol. 12, No. 5, p. 1208–1211, 1996.
11. Rosen M.J., Aronson S., *Standard free energies of adsorption of surfactants at the aqueous solution/air interface from surface tension data in the vicinity of the critical micelle concentration*, Colloids and Surfaces, Vol. 3, No. 3, p. 201–208, 1981.
12. Sutherland E., Mereer S.M., Everist M., Leaist D.G., *Diffusion in solutions of micelles. What does dynamic light scattering measure?*, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 54, No. 2, p. 272–278, 2009.
13. Poltev V., *Molecular Mechanics: Principles, History, and Current Status*, in *Handbook of Computational Chemistry*, J. Leszczynski, Ed. Dordrecht, 2015, pages 1–48.
14. Vanommeslaeghe K., Guvench O., MacKerell A.D., *Molecular Mechanics*, Current Pharmaceutical Design, Vol. 20, No. 20, p. 3281–3292, 2014.
15. Halgren T.A., *Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94*, Journal of Computational Chemistry, Vol. 17, No. 5–6, p. 490–519, 1996.
16. Degen P., Wyszogrodzka M., Strötges C., *Film Formation of Nonionic Dendritic Amphiphiles at the Water Surface*, Langmuir, Vol. 28, No. 34, p. 12438–12442, 2012.
17. Rauwel G., Leclercq L., Criquelion J., Aubry J.-M., Nardello-Rataj V., *Aqueous mixtures of di-n-decyldimethylammonium chloride/polyoxyethylene alkyl ether: Dramatic influence of tail/tail and head/head interactions on co-micellization and biocidal activity*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 374, No. 1, p. 176–186, 2012.
18. Yaseen Z., Rehman S.U., Tabish M., Kabir-ud-Din, *Interaction between DNA and cationic diester-bonded Gemini surfactants*, Journal of Molecular Liquids, Vol. 197, p. 322–327, 2014.
19. Wang Y., Fernandes R.M.F., Marques E.F., *From single gemini surfactants in water to catanionic mixtures with the bile salt sodium taurodeoxycholate: Extensive micellar solutions, coacervation and liquid crystal polymorphism as revealed by phase behavior studies*, Journal of Molecular Liquids, Vol. 285, p. 330–337, 2019.
20. Schrödinger Release 2023-4: MacroModel, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2023
21. Kolossváry I., Guida W.C., *Low-mode conformational search elucidated: Application to C39H80 and flexible docking of 9-deazaguanine inhibitors into PNP*, Journal of Computational Chemistry, Vol. 20, No. 15, p. 1671–1684, 1999.

22. Polak E., Ribiere G., *Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées*, Revue française d'informatique et de recherche opérationnelle. Série rouge, Vol. 3, No. 16, p. 35–43, 1969.

23. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

UOT: 665. 765: 404. 0282

СУЛЬФОНАТНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

К.А. САЛМАНОВА

Институт Химии Присадок им. акад. А.М. Кулиева, Баку/Азербайджан

aki05@mail.ru

РЕЗЮМЕ

Получены и исследованы маслорастворимые сульфонаты кальция на основе диалкилнафталина, полученного с использованием олефинов фракции C_{12}-C_{18}. Разработанные синтетические сульфонатные присадки с различной щелочностью обладают высокими физико-химическими и функциональными свойствами и по показателям превосходят товарные нефтяные сульфонаты С-150 и С-300, а также зарубежные аналоги – присадки ОЛОА-246В и Хайтек 6060М. С использованием полученных нейтральной и высокощелочной присадок разработаны опытные моторные масла М-10ДМ и М-10$Г_2$, которые по показателям качества отвечают предъявляемым требованиям.

Ключевые слова: смазочные масла, диалкилнафталин, сульфонатные присадки, моюще-диспергирующие присадки, моторные масла, функциональные свойства.

SÜRTKÜ YAĞLARINA SULFONAT AŞQARLARI

XÜLASƏ

Olefinlərin C_{12}-C_{18} fraksiyasından istifadə etməklə alınan dialkilnaftalin əsasında yağda həll olan kalsium sulfonatları alınmış və tədqiq edilmişdir. Yaradılmış müxtəlif qələvili sintetik sulfonat aşqarları yüksək fiziki-kimyəvi və funksional xassələrə malik olub, göstəricilərə görə əmtəə neft mənşəli C-150 və C-300 sulfonatlardan, həmçinin xarici analoq olan OLOA-246B və Xaytek 6060M aşqarlarından üstündürlər. Alınmış neytral və yüksək qələvili aşqarların iştirakı ilə keyfiyyət göstəricilərinə görə irəli sürülən tələblərə cavab verən M- 10ДМ və M-10$Г_2$ tipli təcrübi motor yağları işlənilmişdir.

Açar sözlər: sürtkü yağları, dialkilnaftalin, sulfonat aşqarları, yuyucu-dispersedici aşqarlar, motor yağları, funksional xassələr.

SULFONATE ADDITIVES FOR LUBRICANTING OILS

RESUME

Oil-soluble calcium sulfonates based on dialkylnaphthalene obtained using olefins of the C_{18}–C_{30} fraction have been obtained and studied. The developed synthetic sulfonate additives of various alkalinity possess high physicochemical and functional properties and are superior in terms of performance to commercial petroleum sulfonates C-150 and C-300, as well as foreign analogues - additives OLOA-246B and Hightech 6060M. Using the obtained neutral and high-alkaline additives, experimental motor oils M-10DM and M-10G_2 were developed that meet the quality requirements.

Key words: lubricating oils, dialkylnaphthalene, sulfonate additives, detergent-dispersant additives, motor oils, functional properties.

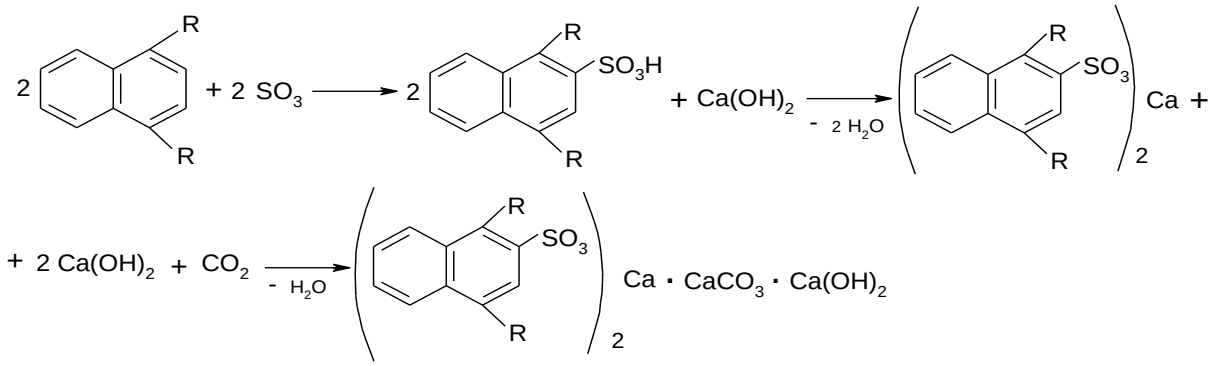
Введение

При разработке высококачественных моторных масел, отвечающих ужесточенным требованиям современной техники, широко применяют эффективные присадки различного функционального действия. Среди этих присадок значительную долю составляют моюще-диспергирующие присадки сульфонатного типа, вырабатываемые на основе нефтяных масел и синтетических алкилароматических углеводородов [1,2]. Синтетические сульфонаты по ряду физико-химических, функциональных и эксплуатационных свойств имеют ряд преимуществ перед нефтяными сульфонатами

[3]. Они характеризуются постоянством углеводородного строения и состава, стабильны в условиях длительного хранения, лучше совместимы с другими функциональными присадками.

В Азербайджане сульфонатные присадки в промышленности не вырабатываются и потребности страны удовлетворяются путем закупки их из-за рубежа. Учитывая актуальность проблемы, нами проводятся исследования по разработке новых высокоэффективных синтетических сульфонатных присадок, применение которых обеспечило бы требуемый уровень качества моторных масел [4,5].

Нами осуществлен синтез сульфонатов кальция с различной щелочностью на основе диалкилнафталина по следующей схеме:



где R= C_{12}-C_{18}

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для получения присадок использован диалкилнафталин, полученный алкилированием нафталина олефинами фракции C_{12}-C_{18} в присутствии цеолитсодержащего катализатора по методу [6]. Диалкилнафталин имеет следущие физико-химические показатели: плотность при 20 ^{0}C – 901,3 кг/м^3; показатель преломления $n_д^{20}$ – 1.5215; молекулярная масса -586; температура кипения - >380^{0}C.

Сульфирование диалкилнафталина проводили газообразным триоксидом серы при мольном соотношении 1:1,2 при температуре 40-45 ^{0}C в течение 2 ч. Массовая доля маслорастворимых сульфокислот в продукте сульфирования 77%.

Нейтрализацию диалкилнафталинсульфокислоты осуществляли водной суспензией гидроксида кальция при температуре 70-75^{0}C в течение 3 ч до слабощелочной реакции, затем температуру поднимали до 125-130 ^{0}C для удаления реакционной воды. Далее продукт реакции растворяли в октане, центрифугированием отделяли механические примеси и отгоняли растворитель.

Карбонатацией нейтрального сульфоната диоксидом углерода в присутствии избытка гидроксида кальция, промотора – метанола, масла-разбавителя М-6, растворителя - толуола при температуре 40-45^{0}C в течение 1 ч получены среднещелочная (типа С-150) и высокощелочная (типа С-300) присадки.

Содержание активного вещества в присадках определяли методом жидкостной адсорбционной микрохроматографии. Структура синтезированных присадок подтверждена методами ИК спектроскопии. ИК спектры регистрировали на

спектрометре Nicolet is 10 в области 400-4000 $см^{-1}$. В ИК спектрах сульфонатов присутствуют полосы поглощения в области 1050 -1070 и 1160-1250 $см^{-1}$, возникающие в результате валентных симметричных и асимметрических колебаний связи S=O группы SO_3, полосы в области 3100-3500 $см^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями группы OH. ИК полосы в области 850-880 и 1400-1500 $см^{-1}$ характерны карбонат иона CO_3^{2-} щелочных сульфонатов.

Исследование физико-химических и функциональных свойств присадок проводили стандартными лабораторными методами [7]. Моющие свойства определяли на установке ПЗВ, диспергирующие свойства при 250^0С по методу [8]. Противокоррозионные свойства оценивали на приборе ДК-НАМИ при 140 ^{0}С в течение 25 ч, стабильность против окисления - на приборе ДК-НАМИ при 200^0С в течение 30ч. Стабильность коллоидной дисперсии щелочных сульфонатов оценивали по методу [9], заключающемуся в разложении присадки в присутствии 15% воды при 110 ^{0}С в течение 4 ч. Стабильность коллоидной дисперсии устанавливали по уменьшению щелочности присадки, выраженной в процентах от исходной.

Результаты и их обсуждение

Полученные присадки $НСК_{ан}$ (нейтральная), $СС\text{-}150_{ан}$ (среднещелочная) и $СС\text{-}300_{ан}$ (высокощелочная) представляют собой вязкие жидкости темно-коричневого цвета, характеристики которых представлены в табл. 1 и 2. Там же для сравнения показаны аналогичные показатели товарных нефтяных сульфонатов С-150 и С-300, а также зарубежных аналогов – присадок ОЛОА 246В и Хайтек 6060М.

Таблица 1. Характеристики нейтральных сульфонатных присадок.

Показатели	Нейтральные сульфонаты	
	$НСК_{ан}$	ОЛОА 246В
Щелочное число, мг КОН/г	25,3	23
Массовая доля, %		
сульфоната кальция	73,5	41,1
кальция	4,8	-
механических примесей	0,06	0,1
Зольность сульфатная, % мас	10,5	8,6
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы*	0,5	0,5
Диспергирующая способность при 250^0С, %*	50	40

*Масло М-11 с 5% присадки

Синтезированные присадки имеют характерную для сульфонатов мицелярную структуру. Они полностью растворимы в минеральных маслах и характеризуются высокими физико-химическими и функциональными свойствами. При введении разработанных присадок в масло М-11 в концентрации 5% значительно улучшаются его моющие, диспергирующие, противокоррозионные свойства и стабильность против окисления.

Таблица 2. Характеристики средне - и высокощелочных сульфонатных присадок

Показатели	Средне - и высокощелочные сульфонатные присадки				
	СС-150ан	С-150	СС-300ан	С-300	Хайтек 6060М
Щелочное число, мг КОН/г	151	150	305	303	142
Массовая доля сульфоната кальция, %	32,1	31,5	30,2	30,0	32
Зольность сульфатная, %	23,6	23,0	43,9	42,9	23,1
Массовая доля механических примесей,%	0,04	0,08	0,05	0,09	0,05
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы*	0	0	0	0	0,5
Диспергирующая способность при 250 ^{0}С, %*	65	60	80	75	60
Коррозия на свинце, г/м^2*	70	85	62	90	85
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования: осадок, %*	0,6	0,7	0,5	0,8	0,9
прирост вязкости , %	59	71	56	77	78
Коллоидная стабильность, %	82	75	92	90	76

*Масло М-11 с 5% присадки

Нейтральный диалкилнафталинсульфонат имеет более высокое содержание активного вещества, меньшее содержание механических примесей и лучшие диспергирующие свойства, чем присадка ОЛОА 246В. Разработанные присадки СС-150ан и СС-300ан по моющим свойствам находятся на уровне сравниваемых аналогов, а по остальным функциональным свойствам превосходят их. Так, диспергирующие свойства присадок СС-150ан и СС-300ан составляют 65 и 80%, в то время как для присадок С-150 и С-300 эти показатели равны 60 и 75%. Кроме того, опытные присадки имеют более высокую коллоидную стабильность к действию воды по сравнению с аналогами.

Щелочные алкилнафталинсульфонаты по ряду показателей превосходят зарубежного аналога. Так прирост вязкости после окисления масла с присадками СС-150ан , СС-300ан, Хайтек 6060М составляет 59, 56 и 78% соответственно.

С использованием нейтрального диалкилнаталинсульфоната кальция приготовлено малозольное моторное масло М-10ДМ, а высокощелочная присадка СС-300ан исследована в составе моторного масла М-10Г$_2$ для автотракторных дизелей. Результаты предварительных лабораторных испытаний (табл. 3,4) показали, что синтезирован- ные сульфонаты обеспечивают получение опытных масел с высокими физико-химическими и функциональными свойствами.

Таблица 3. Характеристика опытного моторного масла М-10ДМ

Показатели	Моторное масло М-10ДМ	
	норма на масло М-10ДМ	опытное
Вязкость кинематическая при 100^{0}С, мм^2/с$^{-1}$	≥11,4	11,4
Индекс вязкости, не менее	90	92
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	8,2	9,0
Зольность сульфатная, %, не более	1,5	1,43
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,025	0,008
Температура, ^{0}С вспышки в открытом тигле, не ниже застывания, не выше	 220 - 18	 220 - 18
Коррозионность на пластинках свинца, г/м^2, не более	Отсутствует	Отсутствует
Моющие свойства по ПЗВ, баллы, не более	-	0
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования, ч, не менее	60	60

Таблица 4. Характеристика опытного моторного масла М-10Г$_2$

Показатели	Моторное масло М-10Г$_2$	
	норма на масло М-10Г$_2$	опытное
Вязкость кинематическая при 100 ^{0}С, мм^2/с$^{-1}$	11±0,5	11,2
Индекс вязкости, не менее	85	90
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	6,0	8,2
Зольность сульфатная, %, не более	1,65	1,58
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,015	0,008
Температура, ^{0}С вспышки в открытом тигле, не ниже застывания, не выше	 205 - 15	 205 - 15
Коррозия на пластинках свинца, г/м^2, не более	20	Отсутствует
Моющие свойства по ПЗВ, баллы, не более	1,0	0
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования, ч, не менее	40	40

Выводы

На базе диалкилнафталина, полученного с использованием олефинов фракции C_{12}-C_{18}. Синтезированы эффективные маслорастворимые сульфонаты кальция с различной щелочностью, которые по показателям качества отвечают современным требованиям. Разработанные присадки рекомендуются для использования как в индивидуальном виде, так и в составе композиций с другими присадками при создании современных моторных масел.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суховерхов В.Д., Василькевич И.М. Современные аспекты производства и применения масел и присадок к ним // Мир нефтепродуктов. 2008, № 6, стр. 31-34.
2. Патент RU 2728713, оп. 30.07.2020. "Способ получения синтетических сульфонатных присадок к моторным маслам ".
3. Фиалко В.М. Импортозамещение в области присадок к маслам. Мир нефтепродуктов, 2013, № 2, стр. 40–43.
4. Садыхов К.И. Нефтяные и синтетические сульфонатные присадки к моторным маслам. Баку: Элм, 2006, 180 с.
5. Агаев А.Н., Велиева С.М., Кулалиев И.Д., Салманова К.А. и др. Многофункциональные полусинтетические присадки сульфонатного типа к смазочным маслам. Нефтепереработка и нефтехимия, 2017, № 3, стр. 38-40.
6. Магеррамов А.М., Садыхов К.И., Агаев А.Н., Магеррамов М.Н. Цеолитсодержащие катализаторы в экологически чистом производстве сульфонатных присадок к смазочным маслам // Материалы азербайджано-российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 28-30 сентября 2010, стр. 216-217.
7. Нефтепродукты: Масла. Смазки. Присадки. 1987. М.: Стандарты, ч. 3, стр. 144-147.
8. Главати О.Л. " Физикохимия диспергирующих присадок к маслам". Киев: Наукова думка, 1989,. 183 с.
9. Велиева С.М., Зейналова Н.Н., Кулалиев И.Д., А.Н.Агаев. Исследование коллоидной стабильности гидроксиалкилбензилсульфонатных присадок. Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2011, №2, стр. 60-63.

UOT.620.193.

LABORATORİYA ŞƏRAİTİNDƏ REAGENTLƏRİN ÇOXFUNKSİYALI XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ

H.R.QURBANOV, A.V. QASIMZADƏ
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
ebikib@mail.ru, qasimzade92@inbox.ru

XÜLASƏ

İlk dəfə olaraq ağır neftlər qrupuna daxil olan Muradxanlı və Balaxanı yatağlarından çıxarılan aqreqativ dayanıqlı emulsiyaların dağıdılmasına ayrı-ayrı reagentlərin və onlar əsasında hazırlanmış kompozisiyaların təsir effekti laboratoriya şəraitində öyrənilmişdir.Laboratoriya tədqiqatları zamanı tədqiq olunan neft nümünələrin səthi gərilməsinə, bərkimə temperaturuna və həmçinin mühiin korroziya sürətinə də təsir etmə effektivliyi tədqiq olunmuşdur.Reagentlərin davamlı su-neft emulsiyasının parçalanmasına təsiri 20 və 60^{0}C temperaturlarda aparılmışdır. Proses zamanı deeemulsasiyaedici agent kimi ND-12, Qossipol qətranı, Disulfan-4411, Alkan, BAF reagentlərindən və Alkan+ND-12 reagentlərinin 1:3 (A), ND-12 + Qossipol qətranının 1:1 (B), BAF+ND-12+Qossipol qətranı+Dissolvan-4411 reagentlərinin 1:1:1:1 (C) nisbətində olan kompozisiyalardan istifadə edilmişdir.Aparılmış çoxsaylı təcrubələrin nəticələrindən məlum olmuşdur ki, neft nümünələrində 20ºC-də reagentsiz , ND-12, Dissolvan-4411, Alkan, Qossipol qətranı, BAF, A, B və C reagentləri 800q/t əlavə olunduqdan sonra qalıq suyun miqdarı uyğun olaraq Beləliklə, nəticələrin müqayisəli təhlili göstərmişdir ki, tədqiq olunan reagentlərdə məhz B kompozisiyanın ən yüksək deemulsasiya edici təsir effektinə malikdir. Kompozisiyaların 800 q/t miqdarının Muradxanlı və Balaxanı su-neft emulsiyasında elektrokimyəvi korroziya sürətinə təsirinin tədqiqi zamanı ən yüksək təsir effekti məhz yenə B kompozisiyasında müşahidə edilmişdir. Belə ki, B kompozisiyanın Muradxanlı neft nümunəsində mühafizə effekti 98,1%, Balaxanı neft nümunəsində isə 97,8% olmuşdur. Neft nümünələrin səthi gərilməsinin və donma temperaturunun azalmasına daha yüksək təsiri məhz C kompozisiyası göstərir. Qeyd olunan kompozisiya 800 q/t optimal qatılığında Muradxanlı neft nümunəsinin donma temperaturunu +10ºC-dən +8ºC-yə, Balaxanı neft nümunəsinin donma temperaturunu isə +6ºC-dən -3,3ºC kimi, uyğun olaraq səthi gərilməni isə 28,5N/m^2-dən 12,9N/m^2-a və 25,4N/m^2 -dən 10,2N/m^2 -ə qədər azaldır

Açar sözlər:kompozisiya, su-neft emulsiyaları, neft, deemulqatorlar, deemulsasiya, susuzlaşdırma, çökdürmə, korroziya, səthi gərilmə, lay suyu, butulka sınağı, donma temperaturu.

STUDY OF MULTIFUNCTIONAL PROPERTIES OF REAGENTS IN LABORATORY CONDITIONS

ABSTRACT

For the first time, the effect of individual reagents and the compositions based on them on the dissolution of aggregate stable emulsions extracted from the Muradkhanli and Balakhani deposits, which are included in the group of heavy oils, was studied in laboratory conditions. The effect of reagents on the breakdown of continuous water-oil emulsion was studied at temperatures of 20 and 600C. During the process, ND-12, Gossypol resin, Disulfan-4411, Alkan, BAF reagents and Alkan+ND-12 reagents 1:3 (A), ND-12 + Gossypol resin 1:1 (B), BAF+ND were used as deemulsifying agents during the process. -12+Gossypol resin+Dissolvan-4411 reagents in a ratio of 1:1:1:1 (C) were used. From the results of numerous experiments, it was found that in oil samples at 20ºC without reagents, ND-12, Dissolvan-4411, Alkan , gossypol resin, BAF, the amount of residual water after adding 800g/t of reagents A, B and C. Thus, the comparative analysis of the results showed that B has the highest demulsifying effect of the composition among the studied reagents. During the study of the effect of 800 g/t of compositions on the rate of electrochemical corrosion in Muradkhanli and Balakhani water-oil emulsion, the highest effect was observed in composition B. Thus, the protective effect of composition B was 98.1% in the Muradkhanli oil sample, and 97.8% in the Balakhani oil sample. It is composition C that has a higher effect on the reduction of surface tension and freezing temperature of oil samples. The mentioned composition at an optimal density of 800 g/t increases the freezing temperature of the Muradkhanli oil sample from +10ºC to +8ºC, and the freezing temperature of the Balakhani oil sample from +6ºC to -3.3ºC, and the corresponding surface tension is 28.5N/m2- from 12.9N/m2 and from 25.4N/m2 to 10.2N/m2

Keywords: composition, water-oil emulsions, oil, demulsifiers, deemulsification, dehydration, precipitation, corrosion, surface tension, reservoir water, bottle test, freezing temperature

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ РЕАГЕНТОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

РЕЗЮМЕ

Впервые в лабораторных условиях изучено влияние индивидуальных реагентов и составов на их основе на растворение агрегативно-устойчивых эмульсий, добываемых из месторождений Мурадханлы и Балаханы, входящих в группу тяжелых нефтей. Влияние реагентов на разрушение сплошной водонефтяной эмульсии изучали при температурах 20 и 600°С. В процессе смешивались НД-12, смола Госсипол, Дисульфан-4411, Алкан, реагенты БАФ и Алкан+НД-12 1:3 (А), НД-12 + смола Госсипол 1:1 (Б), БАФ+НА используются в качестве деэмульгаторов в процессе. Использовали реагенты -12+Госсипол смола+Диссольван-4411 в соотношении 1:1:1:1 (С). По результатам многочисленных опытов установлено, что в пробах нефти при 20ºС без реагентов НД-12, Диссольван-4411, Алкан, госсипол смолы, БАВ количество остаточной воды после добавления 800г/т реагентов А, Б и В. Таким образом, сравнительный анализ результатов показал, что Б обладает самым высоким деэмульгирующим действием состава среди исследуемых реагентов. При изучении влияния 800 г/т составов на скорость электрохимической коррозии в мурадханлинской и балаханской водонефтяной эмульсии наибольший эффект наблюдался у состава Б. Таким образом, защитный эффект состава Б составил 98,1% в пробы нефти Мурадханлы и 97,8% в пробе нефти Балаханы. Именно состав С оказывает большее влияние на снижение поверхностного натяжения и температуры замерзания проб нефти. Указанный состав при оптимальной плотности 800 г/т повышает температуру замерзания пробы нефти Мурадханлы с +10ºС до +8ºС, а температуру замерзания пробы балаханской нефти с +6ºС до -3,3ºС, а соответствующее поверхностное натяжение составляет 28,5 Н/м2 - от 12,9 Н/м2 и от 25,4 Н/м2 до 10,2 Н/м2

Ключевые слова: состав, водонефтяные эмульсии, нефть, деэмульгаторы, деэмульгирование, обезвоживание, осаждение, коррозия, поверхностное натяжение, пластовая вода, бутылочный тест, температура замерзания.

Giriş

Hal-hazırda dünyanın iri neft yataqları hasilatının son mərhələsinə çatmışdır ki, bunun da nəticəsində sulaşma miqdarı 80-90%ə qədər arta bilir. Sulaşma faizinin artması hasilatın çətinləşməsinə, neftin reoloji xüsusiyyətlərinin dəyişməsinə, xüsusən də özlülüyün artmasına səbəb olur. Neftlərin hasilatı zamanı su-neft emulsiya formalarının yaranması qaçılmazdır. Yüngül neftlərin aktiv resurslarının azalması hesabına dünyada yüksək özlülüklü ağır neftlərin hasilat miqdarının artmasında tendensiyalar aşkar edilmişdir. Aşağı və orta qatılıqlı dispers sistemlərdən ibarət olan neftlərdən fərqli olaraq, yüksək özlülüklü ağır neftlər yüksək qatılıqlı assosiyalaşdırılmış dispers sistemlər hesab edilir ki, bu da onların hasilatı, nəql etdirilməsi və emalı proseslərinin effektivliyində öz əksini tapır.

Lay suları və neftlərin intensiv qarışması nəticəsində yaranan su-neft emulsiyaları asfalten, qatran,parafin, naften turşuları və gil və gilə bənzər bərk maddələrin təsirindən stabilləşərək dayanıqlı formaya keçir. Dayanıqlı xam neft emulsiyalarının ən vacib xarakteristik xüsusiyyətlərindən biri də fazalararası özlü- elastiklikdir.Asfaltenlərin damcıların bir-birinə yapışmasına mane olması fazalararası özlü-elasikliyi gücləndirir. Bu cür dayanıqlı emulsiyalar neft sektorunda hasilat mərhələsindən emal mərhələsinə qədər bir sıra problemlərin yaranmasına səbəb olur. Bu problemlərdən biri boru kəmərlərinin, neft saxlama çənlərinin,nasosların, hasilat və emal avadanlıqlarının korroziyası, eləcə də, su-neft emulsiyasında dispersləşmiş suyun olması neftin özlülüyünü artması səbəbindən boru kəməri ilə nəql zamanı yaranan çətinliklərdir [1-9]. Korroziya neft-qaz yataqlarının işlənməsində, nəqlə hazırlanmasında və nəqlində mühim məsələlərdəndir. Neft-qaz sənayesində korroziya aqressivliyinin artmasının səbəbi lay sularının yüksək minerallaşması, həllolmuş hidrogen sulfid, karbon qazı və bakteriyaların olmasıdır. Lay

sularının tərkibində minerallar nə qədər çox olarsa emulsiyalı neft dispers sistemində də həmin minerallar emulsiyanın dayanıqlığını artırmaqdan əlavə mühitin aqresivliyini artırır.Mühitin aqressivləşməsi metal avadanlıqların istismar müddətini azaldır və təmir xərclərini artırır. Nəticədə torpaq və su hövzələri neft və neft məhsulları ilə çirklənir, bu da həm ekoloji, həm də iqtisadi baxımdan problemlərin yaranmasına səbəb olur. Bu baxımdan da neftin tərkibindən ballast suyunun kənarlaşdırılması vacibdir. Korroziya sürəti məhz su mühitində daha güclü olduğuna görə suyun miqdarı nə qədər çox olarsa korroziya sürəti də buna müvafiq artır. Korroziyanın qarşısının alınması üçün müxtəlif növ inhibitorlar tətbiq olunur [10-12].

Dayanıqlı su-neft emulsiyasının deemulsasiyası üçün bir neçə üsul vardır: ultrasəsin təsiri ilə, elektroçökdürmə, sentrafuqalama və kimyəvi deemulsasiya. Kimyəvi deemulsasiya dayanıqlı su-neft emulsiyalarına kiçik konsentrasiyalarla səthi aktiv maddə xassəyə malik deemulqatırların əlavə edilməsidir. Səthi aktiv maddələr amfoter xüsusiyyətə malik, nano və ion quruluşlarla təsnif olunurlar. Səthi aktiv maddə zənciri iki hissədən ibarət olur, bunlardan biri polyar qrup, digəri isə qeyri-polyar qrup adlanır [13-16].

Bir çox tədqiqatçılar aşkar etmişdirlər ki, emulsiyaların deemulsasiyası neftlərin reologiyasına, o cümlədən özlülüyün azalaraq dəyişməsinə ciddi təsir göstərir. Deemulqatorun rolu fazalararası səthi gərilməni və ikiqat elektrik təbəqəsinin gücünü azaldaraq, neftin reologiyasını dəyişməklə dayanıqlı emulsiyanı dağıtmaqdan ibarətdir. Deemulqator fazalararası möhkəmliyi və səthi gərilməni müəyyən səviyyəyə endirdikdə suyun neftdən ayrılması asanlaşır [17-20].

İşin məqsədi- fərdi reagentlərin və yeni çoxfunksiyalı kompozisiyaların laboratoriya şəraitində mühafizə effektivliyinin tədqiqindən ibarətdir.

Tədqiqatın metodikası

Ragentlər və onların kompozisiyalarının deemulsasiya qabiliyyətini qiymətləndirmək üçün geniş istifadə olunan üsullardan biri də butulka test (staqtik çökmə) üsuludur. Bunun üçün reagentlər və ya kompozisiyalar əvvəlcə həlledicidə həll edilir, sonra isə tədqiq olunacaq qablaşdırımış neft nümunələrinə müxtəlif qatılıqlarda əlavə olunur. Reagentlər əlavə olunduqdan sonra 1 dəqiqə müddətində yaxşıca qarışdırılır, sonra isə su vannasında saxlanılır. Tədqiq olunan deemulqatorun deemulsasiya qabiliyyətindən asılı olaraq müxtəlif vaxtlarda suyun ayrılması qeydə alınır. Aşağıdakı tənliyi tətbiq etməklə demulsifikasiya göstəricisini aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$\text{suyun ayrılması\%} = V / V_o \times 100$$

burada, V deemulqator əlavə edildikdən sonra ayrılmış suyun həcmini, Vo isə xam neft emulsiyasında ilkin suyun həcmini bildirir.

Laboratoriya sınaqları konkret texnoloji rejimlər olan separasiya temperaturu, susuzlaşdırma müddəti, hidrodinamiki xarakteristikalar, dozalama, məhsulların sulanması nəzərə alınması ilə modelləşdirilmişdir. Deemulqatorlar əmtəə formalarında dozalanmışdır və davamlı su-neft emulsiyalarının parçalanması 20, 60^0C temperaturlarda aparılmışdır. Əsas qiymətləndirmə kriteriyaları – neftlərin susuzlaşdırılma dinamikası ГОСТ 39-133-81-ə uyğun olaraq neftlərdə suyun qalıq miqdarı, suyun və çökdürücü-silindrlərin divarının keyfiyyəti hesab edilir.

Laboratoriya şəraitində təcrübələrin aparılması zamanı ND-12 (Azərbaycan istehsalı),Qossipol qətranı (Azərbaycan İstehsal), Disulfan-4411 (Rusiya istehsalı),Alkan (Azərbaycan İstehsal), BAF (Azərbaycan istehsalı) reagentlərindən və ND-12 və Alkan reagentlərinin 1:3 (şərti adı A), ND-12 və Qossipol qətranı reagentlərinin 1:1 (şərti adı B) və BAF,ND-12,Qossipol qətranı və Dissolvan-4411 reagentlərinin 1:1:1:1 (şərti adı C) nisbətində olan kompozisiyalarından istifadə edilmişdir.

Mövcud tədqiqatda xaricdə istehsal olunmuş reagentlər üçün sulaşma dərəcəsi müxtəlif olan Muradxanlı, Balaxanı, yatağı neftlərinin emulsiyalarının laboratoriya şəraitində susuzlaşdırılması üzrə təcrübələri aparılmışdır. Qeyd olunan neftlərin və lay sularının fiziki-kimyəvi xarakteristikaları uyğun olaraq cədvəl 1və 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1. Xam neftlərin fiziki-kimyəvi xassələri

Göstəricilər	Muradxanlı	Balaxanı
Sıxlıq 20 ^{0}C, kq/m^3	950,1	925,2
Özlülük 20 ^{o}C, mP·san.	2160,3	2128,5
Suyun miqdarı, küt. %	42	31
Xlor duzların miqdarı, mg/l	535,6	380,4
Mexaniki qarışıqların midarı, küt. %	6,01	3,99
Qatranların miqdarı, küt. %	15,2-18,7	6,3-8,8
Asfaltenlərin miqdarı, küt. %	3,9-4,6	0,1-0,18
Parafinlərin miqdarı, küt. %	4,1-6,2	0,3-0,45
Donma temperaturu, ^{o}C	+10	+6

Cədvəl 2. Lay suyunun ümumi göstəriciləri

Göstəricilər	Muradxanlı	Balaxanı
Ümumi həllolmuş bərk maddələr mg/L	42,759	36,247
Sıxlıq	1009,23	1002,59
Duzluluq mg/L	37,885	33,246
pH (19 ^{0}C-də)	7,12	8,37
Na^+ mg/l	13,726	11,055
Ca^{2+} mg/l	748	720
Mg^{2+} mg/l	198	160
Cl^- mg/l	19,012	17,257
SO_4^{2-} mg/l	2650	2485
HCO_3^- mg/l	789	731

Bu neftlərin seçilməsi onunla əlaqədardır ki, mövcud yataqda neftveriminin yüksəldilməsi üçün kimyəvi reagentlərdən istifadə olunur, onların da istifadə olunması su-neft emulsiyalarının davamlılığının yüksəlməsinə gətirib çıxarır.Bundan başqa, tədqiqat üçün götürülmüş neft nümünələri həm parafin, həm də qatran-asfalten tipli stabilizatorlara malikdir və zamanla dayanıqlı su-neft emulsiya sistemlərini əmələ gətirir.

Sınaqdan keçirilən su-neft emulsiya nümunələri konusvari dibi olan xüsusi dərəcələnmiş 100 ml-lik çökdürücüyə yerləşdirilir, hər birinə şpris – mikro dozatorlar vasitəsilə əvvəlcədən hesablanmış miqdarda əmtəə formada deemulqatorlar əlavə edilir. Çökdürücülər kip bağlanır və neft fazası həcmində deemulqatorların bərabər paylanması, eyni zamanda yaxşı qarışması üçün 10 dəqiqə müddətində əl ilə çalxalanır.

Deemulqator dozalarının hesablanması deemulqatorun sıxlığı və neftlərin sıxlığı nəzərə alınmadan su-neft emulsiyalarının başlanğıc sulaşmasına əsasən həyata keçirilir.

Emulsiya çəkisində dozalanan deemulqator məhlulunun həcmi aşağıdakı formul üzrə hesablanır:

$$V_d = \frac{m(100 - W_{or})O_p}{1000}, (\text{mkl})$$

burada: m – emulsiyanın çəkisi, ml;

O_p – deemulqatorun verilmiş dozası, q/t;

W_{or} – emulsiyanın ilkin orta sulaşma dərəcəsidir, %.

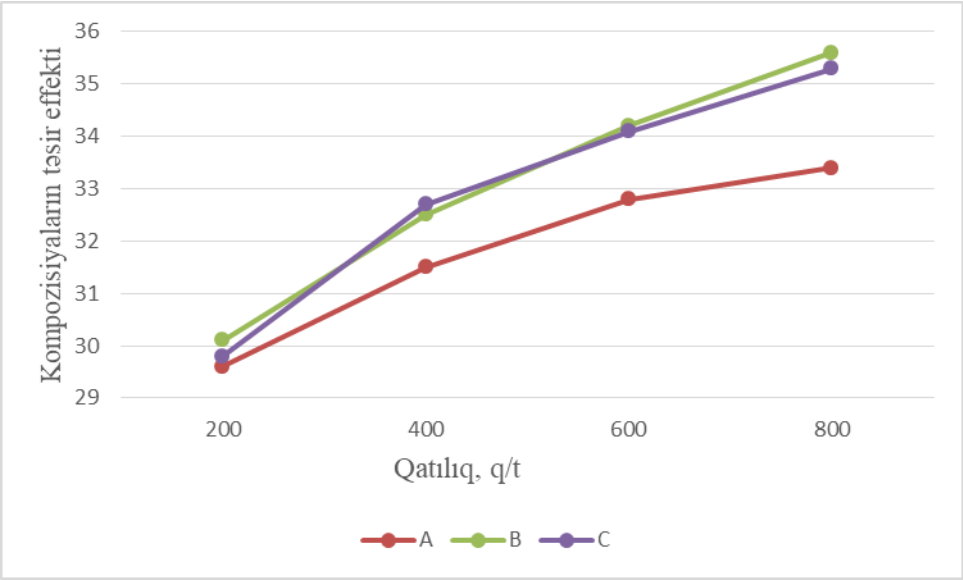
Nəticələr və onların müzakirəsi

Tədqiqat prosesi zamanı Muradxanlı və Balaxanı xam neft nümunələrinin deemulsasiyası 2 saat müddətində 20ºC-də reagentsiz və reagentin təsiri ilə tədqiq edilmiş və alınan nəticələr cədvəl 2-də qeyd edilmişdir. Proses zamanı deemulqatorların 200, 400 və 600 q/t, Qossipol qətranıın 50,100 və 150 q/, BAF reagentinin 80,100,120 q/, A, B və C kompozisiyalarının isə 200,400,600 və 800 q/t qatılıqlarından istifadə edilmişdir.

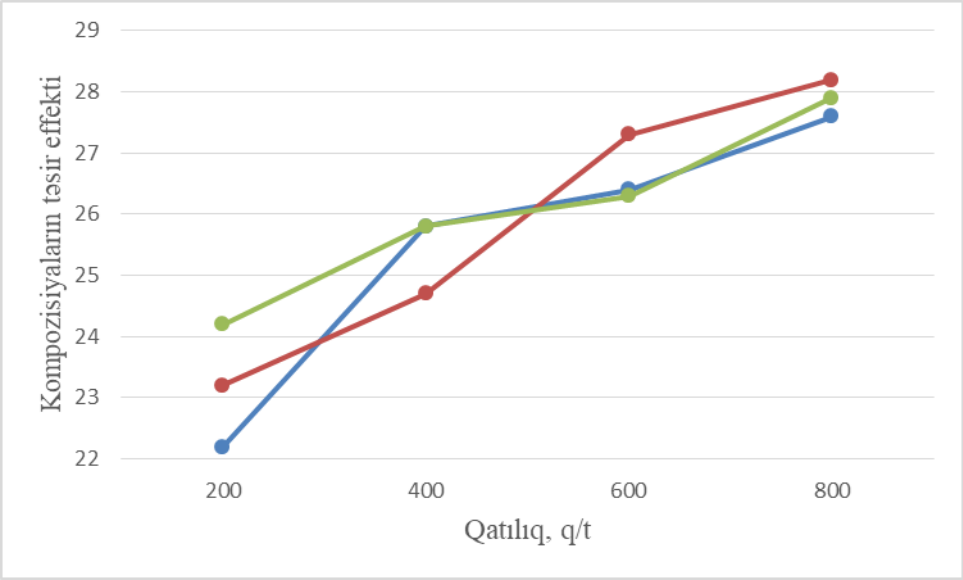
Cədvəl.3.Xam neftlərin 20ºC temperaturda deemulsasiyası

Deemulqator	**Qatılıq, q/t**	**Ayrılan suyun % miqdarı**		**Sulaşma əmsalı, %**	
		Muradxanlı	Balaxanı	Muradxanlı	Balaxanı
Reagentsiz	0,00	28,8	20,7	13,2	10,3
Dissolvan-4411	200	29,6	23,2	12,4	7,8
	400	30,4	25,4	11,6	5,6
	600	**31,8**	**26,1**	**10,2**	**4,9**
ND-12	200	29,2	22,3	12,8	8,7
	400	30,1	23,8	11,9	7,2
	600	**31,5**	**25,9**	**10,5**	**5,1**
Alkan	200	29,0	22,5	13	8,5
	400	30,2	24,2	11,8	6,8
	600	**30,9**	**25,1**	**11,1**	**5,9**
Qossipol qətranı	50	28,9	20,9	13,1	10,1
	100	29,4	21,5	12,6	9,5
	150	**29,9**	**22,8**	**12,1**	**8,2**
BAF	80	29,2	20,9	12,8	10,1
	100	29,6	21,7	12,4	9,3
	120	**30,9**	**23,3**	**11,1**	7,7
A	200	29,6	22,2	12,4	8,8
	400	31,5	25,8	10,5	5,2
	600	32,8	26,4	9,2	4,6
	800	**33,4**	**27,6**	**8,6**	**3,4**
B	200	30,1	23,2	11,9	7,8
	400	32,5	24,7	9,5	6,3
	600	34,2	27,3	7,8	3,7
	800	**35,6**	**28,2**	**6,4**	**2,8**
C	200	29,8	24,2	12,2	6,8
	400	32,7	25,8	9,3	5,2
	600	34,1	26,3	7,9	4,7
	800	**35,3**	**27,9**	**6,7**	**3,1**

Şəkil. 1 və 2-də müvafiq olaraq 20ºC-də Muradxanlı və Balaxanı neftlərinin su-neft emulsiyalarına yeni kompozisiyaların təsirinin təcrübi nəticələri əks olunmuşdur.



Şəkil. 1. 20ºC-də Muradxanlı neftinə kompozisiyaların təsiri



Şəkil. 2. 20ºC-də Balaxanı neftinə kompozisiyaların təsiri

İstər fərdi reagentlər istərsə də kompozisiyalar müxtəlif qatılıq miqdarlarında müqayisə olunmuş, qeyd olunan qatılıqlardan yüksək qatılıqlarda isə intensiv təsir effekti müşahidə olunmamışdır. Cədvəl 3-dən göründüyü kimi fərdi reagentlərlə müqayisədə kompozisiyaların dayanıqlı su-neft emulsiyasına təsiri daha güclüdür. Ən yaxşı effektivlik A,B,C kompozisiyalarında müşahidə olunmuş və kompozisiyaların təsir effektivliyinin müqayisəli təhlilindən məlum olmuşdur ki, ən yüksək nəticə məhz B kompozisiyasında müşahidə olunur.

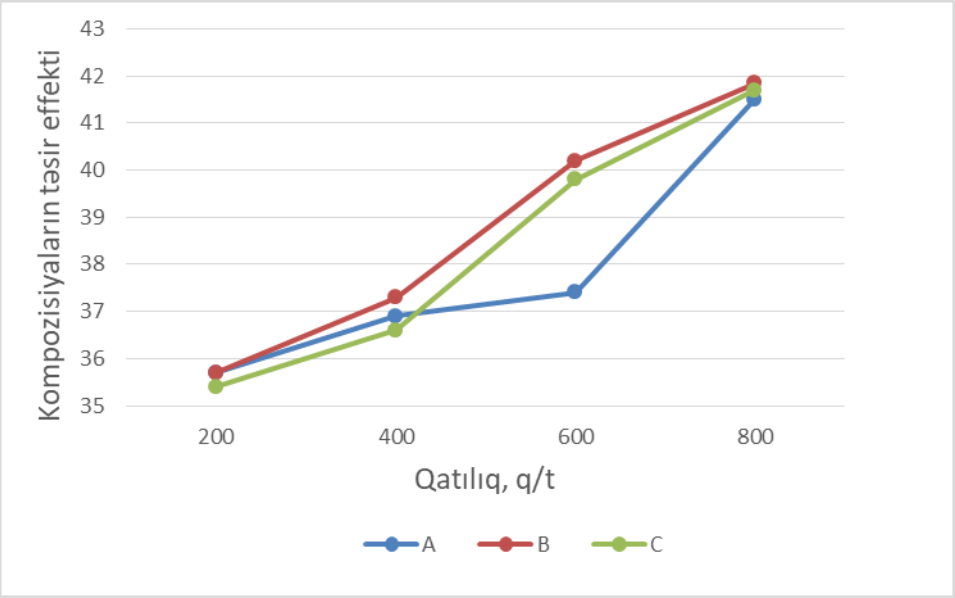
Temperaturun artması ilə dayanıqlı su-neft emulsiyasının dağılması daha da sürətlənir. Bu baxımdan fərdi reagentlərin və kompozisiyaların təsir effekti 60ºC-də tədqiq olunmuşdur, alınan nəticələr cədvəl 4-də qeyd olunmuşdur.

Cədvəl. 4. Xam neftlərin 60ºC temperaturda deemulsasiyası

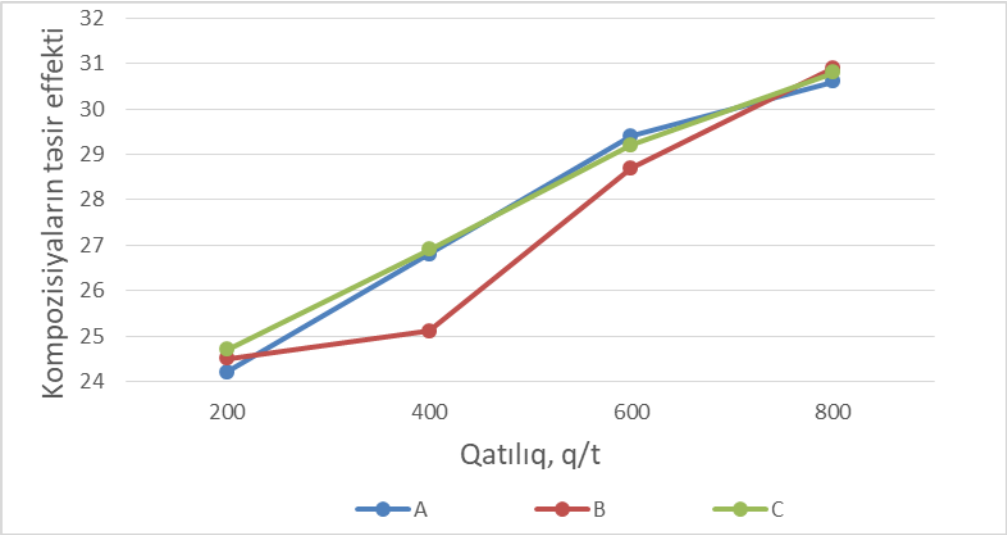
Deemulqator	**Qaılıq, q/t**	**Ayrılan suyun % miqdarı**		**Sulaşma əmsalı, %**	
		Muradxanlı	Balaxanı	Muradxalı	Balaxanı
Reagentsiz	0	34,1	22,7	7,9	8,3
Dissolvan-4411	200	35,9	26,2	6,1	4,8
	400	39,8	27,4	2,2	3,6
	600	**41,1**	**28,1**	**0,9**	**2,9**
ND-12	200	34,6	25,3	7,4	5,7
	400	38,1	26,8	3,9	4,2
	600	**40,7**	**28,9**	**1,3**	**2,1**
Alkan	200	33,1	25,5	8,9	5,5
	400	38,7	26,2	3,3	4,8
	600	**40,3**	**27,1**	**1,7**	**3,9**
Qossipol qətranı	50	35,6	23,6	6,4	7,4
	100	36,3	24,5	5,7	6,5
	150	**37,8**	**25,8**	**4,2**	**5,2**
BAF	80	35,2	22,9	9,8	8,1
	100	36,7	24,7	5,3	6,3
	120	**38,2**	**25,3**	**3,8**	**5,7**
A	200	35,7	24,2	6,3	6,8
	400	36,9	26,8	5,1	4,2
	600	37,4	29,4	4,6	1,6
	800	**41,5**	**30,6**	**0,5**	**0,4**
B	200	35,7	24,5	6,3	6,5
	400	37,3	25,1	4,7	5,9
	600	40,2	28,7	1,8	2,3
	800	**41,85**	**30,9**	**0,15**	**0,1**
C	200	35,4	24,7	6,6	6,3
	400	36,6	26,9	5,4	4,1
	600	39,8	29,2	2,2	1,8
	800	**41,7**	**30,8**	**0,3**	**0,2**

Cədvəl 4-dən göründüyü kimi temperaturun artmasi ilə istər reagentsiz, istər fərdi, istərsə də kompozisiya halında olan reagentlərin tətbiqi zamanı ayrılan suyun faiz miqdarı nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. 60ºC temperaturda aparılan tədqiqatlaın nəticələri bir daha B kompozisiyasının daha yüksək deemulsaedici təsirə malik olduğunu göstərmişdir.

Şəkil 3 və 4-də 60ºC-də kompozisiyaların təsiri ilə aparılan təcrübələrin nəticələri göstərilmişdir.



Qrafik 3. 60ºC –də Muradxanlı neftinə kompozisiyaların təsiri



Qrafik 4. 60ºC –də Balaxanı neftinə kompozisiyaların təsiri

Su-neft dispers sisteminin yaratdığı təsirlərdən də biri korroziya yaratma qabiliyyəti olduğunu nəzərə alaraq yeni çoxfunksiyalı kompozisiyaların təsiri korroziya sürətinə təsiri tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 5və 6-da verilmişdir.

Cədvəl 5. Kompozisiyaların Muradxanlı neftinidə korroziya sürətinə təsiri

Kompozisiya	Qatılıq, q/t	Korroziyanın sürəti, q/m²·saat		Mühafizə effekti, % (z)	Ləngimə əmsalı, % (γ)
		Reagentsiz	Reagentlə		
A	200	5,1	0,9897	80,5	5,15
	400	5,1	0,7245	85,7	7,03
	600	5,1	0,5723	88,7	8,91
	800	**5,1**	**0,2591**	**94,9**	**19,61**
B	200	5,1	0,9258	81,8	5,50
	400	5,1	0,5193	89,8	9,82
	600	5,1	0,2795	94,5	18,24
	800	**5,1**	**0,0939**	**98,1**	**54,31**
C	200	5,1	0,9712	80,9	5,25
	400	5,1	0,6295	87,6	8,10
	600	5,1	0,3795	92,5	13,43
	800	**5,1**	**0,1878**	**96,3**	**27,15**

Cədvəl 6. Kompozisiyaların Balaxanı neftinində korroziya sürətinə təsiri.

Kompozisiya	Qatılıq, q/t	Korroziyanın sürəti, q/m²·saat		Mühafizə effekti,% (z)	Ləngimə əmsalı, % (γ)
		Reagentsiz	Reagentlə		
A	200	4,3	0,9712	77,4	4,42
	400	4,3	0,7187	83,2	5,98
	600	4,3	0,5433	87,3	7,9
	800	**4,3**	**0,2498**	**94,1**	**17,21**
B	200	4,3	0,8945	79,1	4,80
	400	4,3	0,4928	88,5	8,72
	600	4,3	0,2577	94,0	16,68
	800	**4,3**	**0,0925**	**97,8**	**46,48**
C	200	4,3	0,9736	77,3	4,41
	400	4,3	0,6247	85,4	6,88
	600	4,3	0,3783	91,2	11,36
	800	**4,3**	**0,1821**	**95,7**	**23,61**

Cədvəl 5 və 6-nın nəticələrinə nəzər saldığımız zaman müşahidə edirik ki, reagentsiz və kompozisiyaların tətbiqindən sonra korroziya sürətinin qiymətləri arasında fərq olduqca böyükdür. Deemulsasiyanın aparılması zamanı olan qatılıq nisbətləri korroziya sürətində də tədqiq olunmuş, kompozisiyaların təsir effetləri arasında müqayisələr müşahidə olunmuşdur. Deemulsasiya baxımından effektivlik göstərən B kompozisiyası suyu neftdən daha yaxı ayırdığı kimi korroziya sürətini digər reagentlərlə müqayisədə də minimuma endirib. Yenə ən yüksək effektivlik kompozisiyanın 800 q/t miqdarında müşahidə olunub.

Su-neft emulsiyasının dayanıqlığına təsir göstərən ən güclü faktorladan biri də neftin tərkibində mexaniki qarışıqlar, asfalten, qatran və parafinlərdir ki, onar da dispers fazalar arası səthi gərilmənin çox olmasına səbəb olur. Eyni zamanda sulaşmış və sudan təmizlənən neftin donma temperaturları müxtəliflik təşkil edir. Bu baxımdan da reagentsiz və kompozisiyaların təsiri ilə neftin sudan təmizlənməsi üçün apardığımız təcrübənin səthi gərilmə və donma temperaturuna təsiri də tədqiq olunmuşdur. Aldığımız nəticələrin qiymətləri cədvəl 7-də qeyd olunmuşdur.

Cədvəl 7. Kompozisiyaların neft nümunələrinin donma temperaturuna və səthi gərilməsinə təsiri.

Kompozisiya	Qatılıq, q/t	Donma temperaturu, ºC		Donma temperaturuna təsir effekti, %		Səthi gərilmə, N/m²		Səthi gəriilməyə təsir effekti, %	
		Murad-xanlı	Balaxanı	Murad-xanlı	Balaxanı	Murad-xanlı	Balaxanı	Murad xanlı	Balaxanı
Reagentsiz	0	+10	+6	0,00	0,00	28,5	25,4	0,00	0,00
A	200	+9,7	+4,8	3	20,0	23,6	22,8	17,1	10,2
	400	+9,3	+3,1	7	48,3	21,1	20,7	25,9	18,5
	600	+9,0	+2,7	10	55,0	18,8	19,2	34,0	24,4
	800	**+8,5**	**+1,0**	**15**	**83,3**	**16,9**	**15,3**	**40,7**	**39,7**
B	200	+9,8	+4,1	2	31,6	22,7	21,6	20,3	14,9
	400	+9,6	+2,7	4	55,0	18,5	17,9	35,0	29,5
	600	+8,8	+1,3	12	78,3	16,6	15,5	41,7	38,9
	800	**+8,4**	**+0,5**	**16**	**91,6**	**13,2**	**12,8**	**53,6**	**49,6**
C	200	+9,5	+3,5	5	41,6	22,4	20,7	21,4	18,5
	400	+8,8	+1,4	12	76,6	17,8	16,9	37,5	33,4
	600	+8,1	-2,6	19	143,3	15,3	13,8	46,3	45,6
	800	**+8,0**	**-3,3**	**20**	**155**	**12,9**	**10,2**	**54,7**	**59,8**

Cədvəl 7-nin nəticələrindən göründüyü kimi həm Muradxanlı, həm də Balaxanı neftlərinin emulsiyaları dayanıqlı dispers sistemlər olduğundan səthi gərilmənin qiyməti yüksəkdir. Kompozisiyaların tətbiqindən sonra hər iki neft nümunəsində səthi gərilmənin qiyməti getdikcə azalaraq minimuma enmişdir. Donma temperaturlarının reagentsiz qiymətləri arasında da tendensiya müşahidə olunur. Kompozisiyaların təsiri ilə donma temperaturunda da azalma müşahidə olunsa da, Muradxanlı neftinə təsir az olmuşdur. Bunun səbəbi isə Muradxanlı neftində qatran, asfalten və parafin birləşmələrinin miqdarının çox olması və bu neftin daha ağır neft olması ilə əsaslandırılır. Bu baxımdan Muradxanlı neftinin donma temperaturu minimum +10ºC-dən +8ºC-ə qədər endiyi halda Balaxanı neftinin donma temperaturu +6ºC-dən -3,3ºC-ə qədər enmişdir. A,B və C kompozisiyaları arasında donma temperaturuna ən çox təsir göstərən C kompozisiyası olmuşdur. Eyni zamanda komponentlər arasında olan səthi gərilməyə də C kompozisiyasının təsiri A və B kompozisiyalarının təsirindən daha çox olmuşdur.

Nəticə

1.İlk dəfə olaraq müqayisəli təhlil aparmaqla daha effektli reagentlərin seçilməsi baxımından Muradxanlı və Balaxanı yataqların dayanıqlı su-neft emulsiyalı neft nümunələrinə müxtəlif tərkibli kompozisiyaların təsiri öyrənilmişdir. Ən yüksək effek 60ºC temperaturda Qossipol qətranı və ND-12 reagentləri əsasında hazırlanan və şərti adı B olan kompozisiyanın 800q/t qatılığında müşahidə edilmişdir. Bu zaman qalıq suyun miqdarı uyğun olaraq 0.15 və 0.1% təşkil etmişdir.

2. A, B və C kompozisiyaların 800 q/t miqdarının Muradxanlı və Balaxanı su-neft emulsiyasında elektrokimyəvi korroziya sürətinə təsirinin tədqiqi zamanı ən yüksək təsir effekti məhz yenə B kompozisiyasında müşahidə edilmişdir. Belə ki, B kompozisiyanın Muradxanlı neft nümunəsində mühafizə effekti 98,1%, Balaxanı neft nümunəsində isə 97,8% olmuşdur.

3 Müəyyən edilmişdir ki, neft nümünələrin səthi gərilməsinin və donma temperaturunun azalmasına daha yüksək təsiri C kompozisiyası göstərir. C kompozisiyası 800 q/t optimal qatılığında Muradxanlı neft nümunəsinin donma temperaturunu +10ºC-dən +8ºC-yə, Balaxanı neft nümunəsinin donma temperaturunu isə +6ºC-dən -3,3ºC kimi, uyğun olaraq səthi gərilməni isə 28,5N/m²-dən 12,9N/m²-a və 25,4N/m² -dən 10,2N/m² -ə qədər azaldır.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Ryabov V. G., Starkova N. N., Tarkhov L. G., Kudinov A.v. Oleum et gas processus: artem. Perm. Universitas publica technica, 2008. 103 p.
2. Khutoryanski F. M., Galiev R. G., Kapustin V. M. Altae siccitatis et desalinationis olei in refineries. Moderni gradus scientificus et technicus processus / / Bulletin XVII MENDELEEV congressus generalis Et Chemiae Applicata. M., 2007. v. 3. pp. 461
3. Schramm L. L. in emulsione fundamentalium et applicationum in petrolei industriae. Washington Dc: Societas Chemica Americana, anno 1992.
4. Matiev K. I., Agazade A. AD, Keldibayeva S. s. Remotio bituminis resinae et paraffin ex variis campis deposita./ SOCRATES appellatur. 2016, № 4, pp. 64, 68.
5. Bakhtizin RN, Karimov R. M., Mastobayev B. N. Effectus partium macromolecularium in proprietatibus rheologicis secundum structuram coetus et compositionem olei fracti / / Socar iudicio. 2016, № 1, pp. 42-50.
6. Kokal S. In petroleum engineering adnotationes: generalis ipsum. Richardson, TX: Societas Petrolei Engineering, 2006.
7. Mingazov R. D. compositiones ad dispersionem emulsionum olei aquae secundum oligo-urethanes et surfactantes ionicas. Abstractum dissertationis pro gradu scientiarum technicarum candidati. Kazan: Kazan National Investigationis Technologicae Universitatis, 2012.
8. Matiev K. I., Agazde A. R., Alsafarov M. E., Akberova A. F. / / SOCAR acta. 2018, № 1, 075-082, pp. 75-82.
9. Persae M. N., Zagorodnev S. M., Kleimenov V. F., Samakaev R.Kh., Lujetski V. P. experientia in usu reagentis-demulsifier "DIN" apud SAVELIEVSKAYA UPSV NGDU "Buzulukneft"// Geologiae et operationis olei et gasi et olei agrorum regionis Orenburg-Orenburg, Orenburg libri editae domus, 1999, pp. 259-262
10. Vaganov R. K. Machinationem inhibendi ius praesidio facilities producendo oleum puteos / Vaganov R. K. / / corrosio: materiae, praesidium - 2007. №10. pp. 9-13.
11. Kuznetsov Y. I., Vaganov R. K., Getmanski M. D. Facultates corrosionis inhibitionis facilitatum pipelinearum in industria olei et gasi/ / Corrosionis: materiae, tutelae-2007. №3. pp. 9-13.
12. Gafarov N. A., Goncharov A. A., V. M. Kushnarenko, Shchipunov D. N., Chirkov Y. A. Defectus analysis facultatum Et fistularum orenburg olei et campi gasi condensati. // Praesidium metallorum: - 2003. -V. 39. - №3. pp. 328-331.
13. Mukhamadiyev A. A., Notov S. v. eventus gubernator probat demulsifier "alkioks-516" AD facilities DE OJSC "Samotlorneftegaz" //acta oleum industria, 2008, №5, pp. 74, 75.
14. Nebogina N. A., Prozorova I. V., Yudina N. V. Effectus aquae contentae in oleo in formatione et proprietatibus rheologicis olei emulsionum / / acta olei industriae, 2008, № 12, pp. 90-92.
15. Lutfullin M. F., Mukhamadiyev A. A., Agniyev S. V., yunusov A. I. eventus usum demulsifier Declaves-1251 ad "Maloichskoye" agro OAO Severnoyeneftegaz TNK-BP // Acta Oleum industria, 2005, №5, pp. 94-96
16. Sahabutdinov R. Z., Bubaidulin.F. R., Khamidullin. R. F. Methodi probandi demulsifiers ad praeparationem campi olei: instructiones emendatiores. Kazan. Kazan Rei Publicae Universitatis Technologicae, 2009. 35p.
17. Persaev M. N., Zagorodnev S. M., Kleimenov V. F., Samakaev R. K., Luzhetski V. P. Experientia in usu reagentis-demulsifier "DIN" apud "SAVELIEVSKAYA" UPSV NGDU "Buzulukneft"// Geologiae et operationis olei et agrorum gasi orenburg regionis. Orenburg, Orenburg editae domus, 1999, pp. 259-262
18. Mukhamadiyev A. A., Notov S. v. eventus gubernator probat demulsifier "alkioks-516" AD facilities DE OJSC "Samotlorneftegaz" // acta oleum industria, 2008, №5, pp. 74, 75.
19. Nebogina N. A., Prozorova I. V., Yudina N. V. Effectus aquae contentae in oleo in formatione et proprietatibus rheologicis olei emulsionum / / Acta Olei Industriae, 2008, № 12, pp. 90-92.
20. Lutfullin M. F., Mukhamadiyev A. A., Agniyev S. V., Yunusov A. I. Eventus applicationis demulsifier" Declave S-1251 "apud" Maloichskoye "campum OAO" Severnoyeneftegaz " Tnk-BP// Acta Olei Industry, 2005, №5, pp. 94-96

2023. Volume 7, Number 2 ***Pages 143-150***

UDK: 615.246.2

PACS: 36.20.Kd

ENTEROSORBENTLƏR: MÜASİR KONSEPSİYA VƏ TƏTBİQİ

Seyidova Çiçək Mirməhəmməd, Fətullayeva Sevda Surxay,

Zeynalov Nizami Allahverdi

Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına

Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

chcicekseyidova@gmail.com

Bakı, Azərbaycan

XÜLASƏ

Hazırda ətraf mühitin toksiki metallarla çirklənməsi insan sağlamlığı üçün təhlükə yaradan çox aktual problemdir. Çoxlu toksiki metallar həyati vacib orqanlarda (məsələn, mədə-bağırsaq traktı, qaraciyər, böyrəklər və s.) toplanır və orqanizmin biokimyəvi proseslərinə mənfi təsir göstərir. İnsan orqanizmin intoksikasiyası çox ciddi bir problemdir və buna görə də bu sahədə yeni etibarlı dərmanların yaradılması hər zaman önəmli mövzu hesab olunur. Təklif olunan enterosorbsiya toksikozlarla əlaqəli patoloji vəziyyətlərin korreksiyasında istifadə olunan unikal xassələrə malik olan enterosorbentlər vasitəsilə orqanizmi təmizləməyin sadə və effektiv üsuldur. Bu məqalədə enterosorbentlərin klinik praktikada tətbiqinə, xüsusən də, toksiki metalların insan orqanizmindən çıxarılmasına həsr olunmuş son illərin elmi tədqiqatları nəzərdən keçirilir. Enterosorbentlərin müasir təsnifatı da təqdim olunur.

Açar sözlər: enterosorbent, detoksikasiya, ağır metallar

ЭНТЕРОСОРБЕНТЫ: СОВРЕМЕННАЯ КОНЦЕПЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

РЕЗЮМЕ

В настоящее время загрязнение окружающей среды токсичными металлами является весьма актуальной проблемой, представляющей угрозу для здоровья человека. Многие токсичные металлы накапливаются в жизненно важных органах (например, желудочно-кишечном тракте, печени, почках и др.) и оказывают негативное влияние на биохимические процессы организма. Интоксикация организма человека — очень серьезная проблема, и поэтому создание новых надежных препаратов в этой области всегда считалось актуальной темой. Предлагаемый метод энтеросорбции является простым и эффективным методом очищения организма с помощью энтеросорбентов с уникальными свойствами, используемых при коррекции патологических состояний, связанных с токсикозом. В данной статье представлен обзор научных исследований последних лет, посвященных применению энтеросорбентов в клинической практике, в частности, выведению токсичных металлов из организма человека. Также представлена современная классификация энтеросорбентов.

Ключевые слова: энтеросорбент, дезинтоксикация, тяжелые металлы.

ENTEROSORBENTS: MODERN CONCEPT AND APPLICATION

ABSTRACT

At present, environmental pollution with toxic metals is a very urgent problem that poses a threat to human health. Many toxic metals accumulate in vital organs (for example, gastrointestinal tract, liver, kidneys, etc.) and have a negative effect on the biochemical processes of the body. Intoxication of the human body is a very serious problem, and therefore the creation of new reliable drugs in this field is always considered an important topic. The proposed enterosorption is a simple and effective method of cleansing the body using enterosorbents with unique properties, which are used in the correction of pathological conditions associated with toxicosis. In this article, the scientific researches of recent years devoted to the application of enterosorbents in clinical practice, in particular, to the removal of toxic metals from the human body, are reviewed. The modern classification of enterosorbents is also presented.

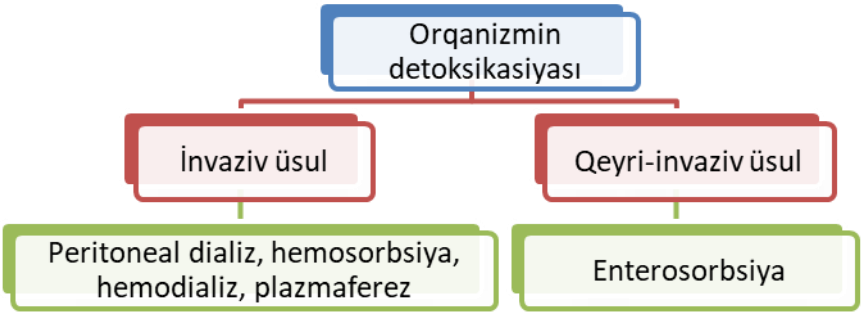
Key words: enterosorbent, detoxification, heavy metals

Giriş

Təbiətin sürətlə çirklənməsi xəstəliklərin sayının artmasına səbəb olur və patoloji proseslərə gətirib çıxarır. İndiki dövrdə dünyanın ekoloji vəziyyəti planetdəki bütün canlı orqanizmlərinin həyatına birbaşa təsir edir. Buna görə də, ətraf mühitin mühafizəsi məsələsi hər gün daha çox aktuallaşır və bu cür ekoloji problemlərin həlli üçün təxirəsalınmaz tədbirlər tələb olunur.

Belə ki, bu cür ekoloji problemlərin insana birbaşa təsiri nəticəsində insan orqanizminin zəhərlənməsi müasir tibbin əsas problemlərinə aiddir. Orqanizmin detoksiyasiyasının 2 üsulu vardır. Bunlardan qeyri-invaziv üsula aid olan enterosorbsiya həm fövqəladə hallarda, həm də orqanizmin planlı detoksikasiyası zamanı müxtəlif təbiətli toksinlərin xaric edilməsi üçün çox perspektivli bir üsuldur (sxem1). Enterosorbsiya enterosorbentin mədə-bağırsaq traktında hərəkətini təsvir etmək üçün istifadə olunur, bu müddət ərzində müəyyən molekulları adsorbsiya edə bilir, lakin özü nə bağırsaqdan sistem dövriyyəsinə sorulur, nə də metabolizə olunur və beləliklə, dəyişməz olaraq xaric olur. Enterosorbentlər aktivləşdirilmiş karbonlar və ya kömürlər, qeyri-üzvi minerallar, polimer və silikon tərkibli qatranlardan ibarət materiallar qrupudur. Onlar toksik-allergik reaksiyaların qarşısını almaq, ifrazat və detoksikasiya orqanlarına metabolik yükü azaltmaq üçün istifadə olunur [1].

Enterosorbsiya üsulu efferent terapiyanın tərkib hissəsidir. Toksiki birləşmələrin dializ, elektrokimyəvi oksidləşmə və sorbsiya yolu ilə orqanizmdən çıxarılmasına əsaslanan müalicə üsulları efferent adlanır [2].



Sxem 1. Detoksikasiya üsulları

İnsan orqanizmindən zəhərli metalların xaric edilməsi məqsədi ilə poli-N-vinilpirolidonun calaq sopolimerlərinin sintezi, onların əsasında enterosorbentlərin hazırlanması və tətbiqi ilə bağlı apardığımız elmi-tədqiqat işləri aktual və praktikdir. Aldığımız nəticələr gələcək nəşrlərdə öz əksini tapacaq.

Bu məqalədə enterosorbentlərin müxtəlif patologiyaların xəstəliklərinin müalicəsi üçün klinik praktikada istifadəsi və insan orqanizmindən toksiki metalların çıxarılması üçün tətbiqi haqqında məlumatlar təqdim olunur.

Enterosorbentlərin xüsusiyyətləri

Günümüzdə enterosorbsiya tibbi praktikada çox vacibdir. Beləki, endo- və ekzotoksikozlarla əlaqəli patoloji vəziyyətlərin korreksiyasında istifadə olunan unikal xassələrə malik olan sorbentlər vasitəsilə orqanizmi təmizləməyin sadə və effektiv üsuldur [3].

Enterosorbsiya toksik-allergik reaksiyaların qarşısını alır, ekzogen intoksikasiya profilaktikasını həyata keçirir, ifrazat və defekasiya orqanlarına metabolik yükü azaldır, zəhərlənmələri aradan qaldırır, təbii müdafiə sistemlərinin dərmansız stimullaşdırılmasını təmin edir və daxili orqanların fəaliyyətini yaxşılaşdırır [4,5]. Mükəmməl enterosorbentlər geniş aktiv səth sahəsinə görə yüksək effektivliyə, toksinlərə münasibətdə yüksək sorbsiya qabiliyyətinə, istifadədə sübut edilmiş təhlükəsizliyə malik olmalıdır. Mükəmməl enterosorbentlərin xüsusiyyətləri aşağıdakı sxemdə göstərilmişdir (sxem2).

Sxem 2. Enterosorbentlərin xüsusiyyətləri

Enterosorbentlərin nəsilləri

Enterosorbentləri xarakterizə etmək üçün sorbentin aktiv səth sahəsi anlayışı təqdim edilmişdir [6]. Müasir konsepsiyalara görə, enterosorbent seçərkən sorbent məsaməliliyinin strukturunu nəzərə almaq lazımdır. Bir qram maddə üçün aktiv udma səthinin ölçüsünə uyğun olaraq, enterosorbentlər bir neçə nəsilə bölünür (sxem3).

Sxem 3. Enterosorbentlərin nəsilləri

Beləki, 1 qram maddə üçün aktiv udma səthinin sahəsi kömür sorbentləri üçün 1.5-2 m^2/q, polimer sorbentlər üçün 100 m^2/q-a qədər, silikon sorbentlər üçün 180-300 m^2/q, ən yüksək dispersli silikon dioksid üçün isə 400 m^2/q, günlük doza isə uyğun olaraq 20-30, 9-12, 4-5 və 2-4 qramdır [7].

Enterosorbentlərin tibbdə istifadəsi

Hal-hazırda tibbdə kimyəvi quruluşu və təbiəti, seçiciliyi və sorbsiya mexanizmləri ilə fərqlənən çox sayda enterosorbentlərdən istifadə olunur. Enterosorbsiya kompleks müalicə üçün effektiv əlavədir, çünki o, sistemli iltihab reaksiya ocağını söndürür, immun sistemini bərpa etməyə kömək edir, təbii müdafiə sistemlərinin dərmansız stimullaşdırılmasını təmin edir və daxili orqanların fəaliyyətini yaxşılaşdırır. Enterosorbentlər həmçinin bağırsaq infeksiyaları üçün mono- və kombinasiyalı terapiyada da uğurla istifadə olunur [8]. Enterosorbentlərdən qastroenterologiya, toksikologiya, infeksion xəstəliklər, allerqologiya,

dermatologiya, cərrahiyyə, onkologiya, narkologiya, hepatologiya, nefrologiya sahələrində geniş istifadə olunur [9].

Qeyd etmək lazımdır ki, enterosorbentləri digər dərman preparatları ilə eyni zamanda qəbul etmək olmaz, belə ki, onların dozaları arasındakı interval ən azı 1,5-2 saat olmalıdır. Müəyyən edilmişdir ki, bir sıra sorbentlərin qəbulu zamanı mineral duzların, fermentlərin və digər faydalı maddələrin sorbsiyası da mümkündür. Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, enterosorbentlərin yüksək klinik təsirinin təzahürü onların təyin edilməsinin vaxtından asılıdır.

Dizenteriya, salmonellyoz, enterovirus infeksiyaları kimi müxtəlif yoluxucu xəstəliklərin, eləcə də qeyri-infeksion xarakterli kəskin xəstəliklərin müalicəsində enterosorbentlərin istifadəsi zəruridir. Ədəbiyyat məlumatlarından görmək olar ki, enterosorbsiya qaraciyər xəstəliklərinin (hepatit, qaraciyər sirrozu) müalicəsində çox istifadə olunur [10-13].

Enterosorbentlərin istifadəsi müxtəlif etiologiyalı mədə-bağırsaq xəstəliklərinin qarşısının alınması və müalicəsində perspektiv istiqamətlərdən biridir. Sorbentlərin istifadəsi digər tibbi terapiya növlərinin, o cümlədən antibiotik və hormon terapiyası da daxil olmaqla digər dərman müalicəsinin intensivliyini istisna etməyə və ya azaltmağa imkan verir [14].

Allergik xəstəliklərin müalicəsində enterosorbentlərin istifadəsi fonunda ödəm və dəri səpkilərinin, qaşınmalalarının aktivliyinin azalması qeyd olunur. Allergik reaksiyaların yaranmasında təkcə qida allergiyasının deyil, həm də digər patoloji proseslərin əmələ gəlməsinə səbəb olan bağırsaq disbakteriozunun inkişafı mühüm rol oynayır [15]. Qastroenterologiya və detoksikasiya terapiyası sahələrində yeni dərman preparatlarının hazırlanması üçün hidrogel şəklində karboksillənmiş mikrokristallik sellüloza əsasında enterosorbentlərin matrisa kimi istifadəsinin perspektiv xarakteri göstərilmişdir [16]. Müəyyən edilmişdir ki, enterosorbent qəbul etdikdən sonra C-reaktiv zülal səviyyəsinin aşağı düşməsi və mikrosirkulyasiyada nəzərəçarpacaq yaxşılaşma müşahidə olunur ki, bu da xroniki ürək çatışmazlığı üçün xarakterik olan iltihab prosesinin azalmasını göstərir [17].

Toksiki metallar və insan orqanizmi

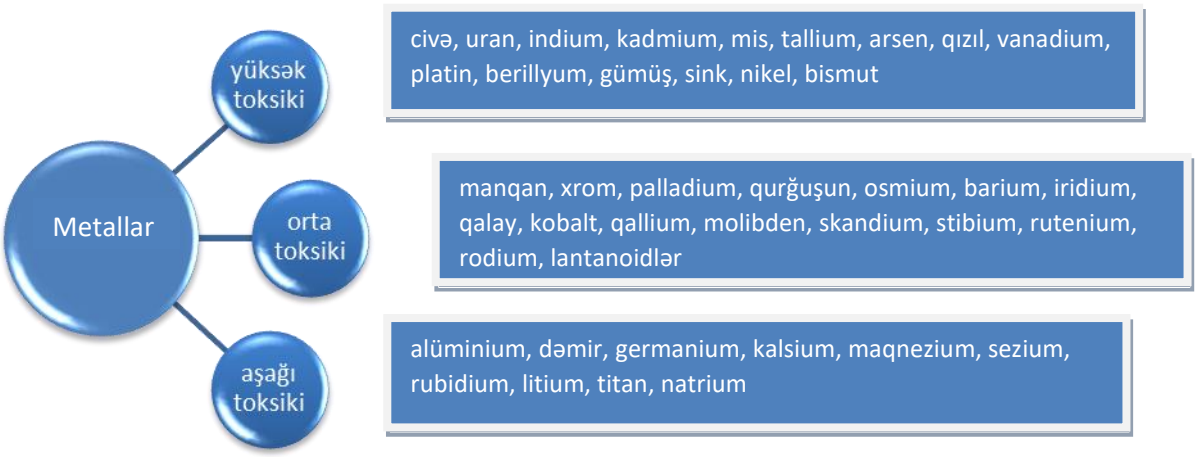
Ətraf mühitdə müxtəlif sənaye və təsərrüfat məqsədləri üçün istifadə edilən metalların olması ətraf mühitin çirklənməsinin əsas səbəbidir. Metallarla çirklənmə onların toksikliyi və bioloji parçalanmaması və ətraf mühitdə, eləcə də canlı orqanizmlərdə toplanma qabiliyyətinə görə dünyada ciddi problemdir[18]. Əslində mis, kobalt, dəmir, nikel, maqnezium, molibden, xrom, selen, manqan və sink kimi bəzi ağır metallar orqanizmdə müxtəlif fizioloji və biokimyəvi fəaliyyətlər üçün vacib olan funksional rollara malikdir. Ancaq yüksək dozada bədənə zərər verə bilərlər [19,20]. Ağır metallar yüksək atom çəkisi və sıxlığı sudan ən azı 5 dəfə böyük olan təbii elementlərdir [21]. Onların toksikliyi götürülmüş dozadan, kimyəvi maddələrin növlərindən, məruz qalma yolundan, eləcə də məruz qalmış şəxslərin yaşı, cinsi, genetikası və qidalanma vəziyyəti daxil olmaqla bir neçə faktordan asılıdır.

Ağır metallar müxtəlif ekoloji matrislərdə iz qatılıqlarında (10 ppm-dən az) mövcud olduqlarına görə də iz elementləri hesab olunurlar [22]. İz mineralları kimi də tanınan iz elementləri, təbii olaraq torpaqda, bitkilərdə və canlılar aləmində kiçik qatılıqlarda yaranan kimyəvi komponentlərdir. Onlar düzgün hüceyrə mübadiləsi, effektiv immun funksiyası və insanların sağlam çoxalması kimi optimal inkişaf və metabolik fəaliyyət üçün lazımdır.

Onların canlı orqanizmlərdə rolu və homeostazı müxtəlifdir. Mikroelementlər faydalı və/yaxud zəhərlidirlər. Minerallar tipik insan pəhrizinin yalnız 5%-ni təşkil edir, lakin normal sağlamlıq və funksiya üçün vacibdir [23]. Bildirilmişdir ki, kobalt (Co), mis (Cu), xrom (Cr), dəmir (Fe), maqnezium (Mg), manqan (Mn), molibden (Mo), nikel (Ni), selen (Se) və sink (Zn) müxtəlif biokimyəvi və fizioloji funksiyalar üçün lazım olan əsas qidalardır. Bu mikroelementlərin qeyri-kafi tədarükü müxtəlif xəstəliklər və ya sindromlar ilə nəticələnir [24].

Ağır metalların səbəb olduğu toksiklik və kanserogenlik bir çox mexaniki aspektləri əhatə edir[25], bəziləri bariz şəkildə aydınlaşdırılmamış və ya başa düşülməmişdir. Bununla belə, hər bir metalın özünəməxsus xüsusiyyətlərinə və onun spesifik toksikoloji təsir mexanizmlərinə uyğun fiziki-kimyəvi xassələrə malik olduğu məlumdur [26]. Metalların toksikliyi onların hüceyrə membranlarını zədələmək, bioloji baryerlərə nüfuz etmək və keçiriciliyini artırmaq, zülallarla birləşmək, bir çox ferment sistemini bloklamaq qabiliyyəti ilə bağlıdır ki, bu da son nəticədə toksiki dəyişikliklərə gətirib çıxarır və orqanizmdə pozuntulara səbəb olur [27]. Onlar, insan orqanizmində toplanma qabiliyyətinə görə nisbətən kiçik qatılıqlarda belə toksiki təsir göstərir, müxtəlif patologiyalara səbəb olur. Metalların müxtəlif toksiklik dərəcəsi metal ionlarının canlı strukturlarla qarşılıqlı təsiri zamanı ödəm və dəri səpkiləri kimyəvi proseslərin xüsusiyyətləri ilə müəyyən edilir. İstənilən metal orqanizmdə qan dövranına tez daxil olur, daha sonra isə daxili orqanlara keçir.

Ədəbiyyat məlumatları göstərir ki, metalların toksikliyi onların elektron quruluşundan asılıdır və enerji səviyyələrinin elektronlarla natamam doldurulması yüksək toksiki elementlərin xarakterik xüsusiyyətidir. Belə ki, toksiki təsir üçün metalların valentliyi vacib faktordur [28]. Metalların toksiklik dərəcələrinə görə təsnifatı aşağıdaki sxemdə göstərilmişdir (sxem4).



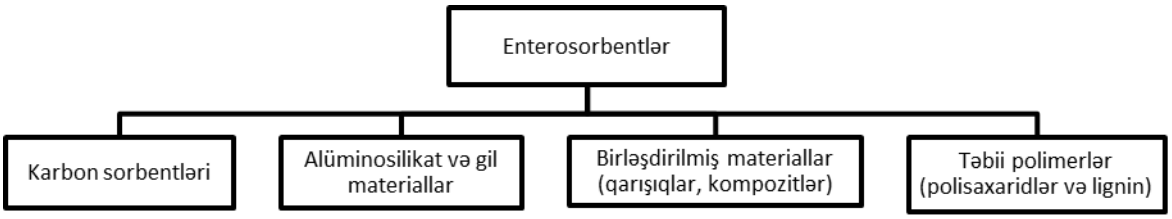
Sxem 4. Metalların orqanizmin həyati fəaliyyətinə təsiri

Bu toksiki metalların ionları kəskin və xroniki zəhərlənmələrə səbəb olur [29]. Birləşmələrin toksikliyinə təsir edən bir neçə amil var: doza; birləşmələrin xassələri; bioloji sistemin birləşməni udmaq və lazımi orqana daşıması; birləşmənin daha çox və ya daha az toksiki formalara çevrilməsi; birləşmənin makromolekullarla qarşılıqlı əlaqə qabiliyyəti (məsələn, ağır metalların bir çox fermentləri bloklaması) [30].

Ağır metalların orqanizmə toksiki təsiri onların amin turşuları, peptidlər və zülallarla birləşməsilə həyata keçirilir. Belə ki, bəzi toksiki metalların ionları polipeptid zəncirinin amin turşusu qalıqlarında terminal amin, karboksil qruplarının və yan funksional qrupların (–SH, –NH_2, –OH, –COOH) iştirakı ilə xelatlar əmələ gətirir. Metal ionlarının sisteminin sulfhidril qrupları ilə qarşılıqlı təsiri müşahidə olunur ki, bu da zülalın strukturunun və fermentativ funksiyasının pozulmasına gətirib çıxarır [31].

Toksiki metalların çıxarılması üçün istifadə olunan enterosorbentlər

Enterosorbentlərin terapevtik təsir mexanizmləri hələ də müzakirə mövzusudur. Orqanizmin sorbsiya detoksikasiyası metodu zəhərli maddələrin və metabolitlərin sistemli qatılıqlarının azaldılmasının elmi cəhətdən sübut olunmuş mexanizmlərinə əsaslanır. Toksiki metalların və radionuklidlərin çıxarılması üçün həm təbii, həm də sintetik mənşəli çoxlu sayda qeyri-spesifik və spesifik enterosorbentlər təklif edilmişdir [32] (sxem5).



Sxem 5. Toksiki metalların çıxarılması üçün təklif olunan enterosorbentlər

Nəticə

Bu araşdırmada təqdim olunan məlumatlar göstərir ki, müasir enterosorbentlərlə terapiya üsulu demək olar ki, kəskin və xroniki xəstəliklərdə xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Aparılmış tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, efferent terapiya sahəsində tədqiqatlar geniş klinik praktikada enterosorbentlərin daha effektiv istifadəsinə kömək edir. Enterosorbentlərin müxtəlif təbiətli bioloji aktiv birləşmələrin immobilizasiyası üçün daşıyıcı kimi istifadəsi, yeni xüsusiyyətlərə sahib olan və uzunmüddətli təsirə malik dərmanlar istehsal etməyə, eləcə də onların istifadəsi üçün yeni imkanlar yaratmağa yol açır.

Nəticədə, ədəbiyyat məlumatlarından göründüyü kimi, enterosorbsiya həm fövqəladə hallarda, həm də orqanizmin planlı detoksifikasiyası zamanı müxtəlif təbiətli toksinlərin, o cümlədən toksiki metalların xaric edilməsi üçün çox perspektivli bir üsuldur.

ƏDƏBİYYAT SIYAHISI

1. O.V. Savchenko Removal of heavy metals from the body using an enterosorbent based on calcium alginate Human Ecol. [in Russian]., 8 (2014), pp. 20-24
2. Iu M Lopukhin, I P Andrianova, Efferent treatment methods, Antibiot Med Biotekhnol . 1986 Feb;31(2):128-33
3. Marroquín-Cardona, A., Deng, Y., Garcia-Mazcorro, J. F., Johnson, N. M., Mitchell, N. J., Tang, L., … Phillips, T. D. (2011). *Characterization and safety of uniform particle size NovaSil clay as a potential aflatoxin enterosorbent. Applied Clay Science, 54(3-4), 248–257.* doi:10.1016/j.clay.2011.09.009J.-S. Wang, T.D. Phillips
4. MUDRA, Uliana & ANDREYCHYN, Serhiy. The effectiveness of complex therapy in patients with gout using carbon enterosorbent. *Journal of Education, Health and Sport* [online]. 20 July 2020, T. 10, nr 7, s. 138–147. DOI 10.12775/JEHS.2020.10.07.014.
5. Лишай, А. В., Савицкая, Т. А., Цыганкова, Н. Г., Гриншпан, Д. Д., & Чен, Д. (2021). Адсорбция метиленового голубого энтеросорбентами различной природы. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*, *1*, 58-74. doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-58-74
6. A.E. Kormishina, P.G. Mizina, V.A. Kormishin, Composite enterosorbent for multipurpose use. Patent [in Russian]. RU 2682623 C1 (2019)
7. Fatullayeva, S., Tagiyev, D., Zeynalov, N. A review on enterosorbents and their application in clinical practice: Removal of toxic metals Colloid and Interface Science Communications Volume 45, November 2021, 100545. doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100545.
8. A.A. Novokshonov, N.V. Sokolova Enterosorption method and its clinical effectiveness in the complex therapy of acute intestinal infections in children Questions Modern Pediatrics [in Russian]., 10 (2011), pp. 140-147
9. A.E. Kormishina, P.G. Mizina, I.L. Solovyeva Pharmaceutical market of medicines of adsorptive action: state and prospects Med. Bull. Bashkortostan, 13 (6) (2018), pp. 55-62
10. Budnyak, T. M., Vlasova, N. N., Golovkova, L. P., Slabon, A., & Tertykh, V. A. (2019). *Bile acids adsorption by chitoan-fumed silica enterosorbent. Colloid and Interface Science Communications, 32, 100194.* doi:10.1016/j.colcom.2019.100194
11. T.D. Phillips, S.L. Lemke, P.G. Grant Characterization of clay-based enterosorbents for the prevention of aflatoxicosis Trucksess, *et al.* (Eds.), Mycotoxins and Food Safety, Kluwer Academic Plenum Publishers (2002), pp. 157-171, doi:10.1007/978-1-4615-0629-4_16
12. Wang, M., Hearon, S. E., & Phillips, T. D. (2019). Development of enterosorbents that can be added to food and water to reduce toxin exposures during disasters. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 1–11. doi:10.1080/03601234.2019.1604039
13. M.Wang, C.R.Maki, Y.Deng, Y.Tian, T.D.Phillips. Development of high capacity enterosorbents for Aflatoxin B1 and other hazardous chemicals Chem.Res.Toxicol., 30 (2017),pp.1694-1701 doi:10.1021/acs.chemrestox.7b00154
14. L.G. Pyanova, L.K. Gerunova, V.A. Likholobov, A.V. Sedanov Creation and prospects of using modified sorbents in veterinary medicine OmSAU Bull. [in Russian], 2 (2016), pp. 138-146
15. V.G. Nikolaev **Enterosgel: a novel organosilicon enterosorbent with a wide range of medical applications. Chapter**
16. S. Mikhalovsky, A. Khajibaev (Eds.), Biodefence, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology (2011), pp. 199-221, doi:10.1007/978-94-007-0217-2_21
17. E.V. Gert, V.I. Torgashov, O.V. Zubets, F.N. Kaputskii **Preparation and properties of enterosorbents based on carboxylated microcrystalline cellulose** Cellulose, 12 (2005), pp. 517-526, doi:10.1007/s10570-005-7134-4

18. Fatullayeva, S., Tagiyev, D., Zeynalov, N. *et al.* Recent advances of chitosan-based polymers in biomedical applications and environmental protection. *J Polym Res* **29**, 259 (2022). https://doi.org/10.1007/s10965-022-03121-3

19. Azeh Engwa, G., Udoka Ferdinand, P., Nweke Nwalo, F., & N. Unachukwu, M. (2019). Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. doi:10.5772/intechopen.82511

20. Rodríguez, J., & Mandalunis, P. M. (2018). A Review of Metal Exposure and Its Effects on Bone Health. Journal of Toxicology, 2018, 1–11. doi:10.1155/2018/4854152

21. D. Luna-Zaragoza, E. T. Romero-Guzmán, L. R. Reyes-Gutiérrez, **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, Vol.8 No.8, August 20, 2009

22. Laghlimi, M. , Baghdad, B. , Hadi, H. and Bouabdli, A. (2015) Phytoremediation Mechanisms of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review. Open Journal of Ecology, 5, 375-388. doi: 10.4236/oje.2015.58031.

23. Mehri A. Trace Elements in Human Nutrition (II) - An Update. Int J Prev Med. 2020 Jan 3;11:2. doi: 10.4103/ijpvm.IJPVM_48_19. PMID: 32042399; PMCID: PMC6993532.

24. Mehri A. Trace Elements in Human Nutrition (II) - An Update. Int J Prev Med. 2020 Jan 3;11:2. doi: 10.4103/ijpvm.IJPVM_48_19. PMID: 32042399; PMCID: PMC6993532.

25. Fatullayeva, S., Aliyeva, E. ., Babayeva, D., Nasiyyati, E., Humbatova, S., & Zeynalov, N. (2022). HEAVY METAL IONS (Co2+, Cu2+, Ni2+) ADSORPTION BY CHITOSAN-BASED POLYMER SORBENTS. Scientific Collection «InterConf», (102), 29–34. Retrieved from https://archive.interconf.center/index.php/conference-proceeding/article/view/7

26. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy metal toxicity and the environment. Exp Suppl. 2012;101:133-64. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6. PMID: 22945569; PMCID: PMC4144270.

27. K.Yu. Nikolaev, A.K. Ovsyannikova, G.I. Lifshits, I.V. Moskalenko The use of anti-inflammatory effect of the sorption complex in rehabilitation of patients with chronic heart failure after myocardial infarction, Scientific centre for family health and human reproduction problems Acta Biomed. Sci., 6 (2014), pp. 23-28

28. J.O. Duruibe, M.O. Ogwuegbu, J.N. Egwurugwu Heavy metal pollution and human biotoxic effects Int. J. Phys. Sci., 2 (2007), pp. 112-118

29. A.P. Avtsyn, A.A. Zhavoronkov, M.A. Rish, L.S. StrochkovaHuman microelemen-tosis M.: Medicine [in Russian] (1991), p. 496

30. L.N. Popova, L.V. Suturina, L.I. Kolesnikiova Trace nutrients and neuro-endocrine disorders: literature review Acta Biomed. Sci. East Siberian Biomed. J., 5 (81) (2011), pp. 216-219

31. V.I. Titova, M.V. Dabakhov, E.V. Dabakhova Ecotoxicology of heavy metals, Vestnik of Northern (Arctic) Federal University, Nizhni Novgorod (2001), p. 135

32. A.S. Tarasenko, I.I. Gerashchenko, N.T. Cartel Enterosorption as a method of removing heavy metals and radionuclides from the organism Surface [in Russian], 6 (2014), pp. 110-121

УДК: 547. 592. 1. 543. 51: 620.197.3

СИНТЕЗ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ДИФЕНИЛКАРБАЗИДА И ЕГО ИССЛЕДОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

БАЙРАМОВ ГИЯС
Бакинский Государственный Университет (БГУ)
qiyasbayramov@mail.ru
Баку, Азербайджан

РЕЗЮМЕ

Используя основной отход производства хлорпреного каучука соед.1,3-дихлорбутен-2 в качестве основного сырья были получены его спирт CH_3-CCl=CH-CH_2OH и его α-хлор эфир CH_3-CCl=CH-CH_2OCH_2Cl. В результате взаимодействия этого эфира с хлоразоном синтезирован N_1',N_1'–ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'-моно(2-хлор-5оксагексен-2)хлоразонового эфира. Синтезировано новое производное дифенилкарбазида на основе с N_1',N_1'–ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'-моно(2-хлор-5-оксагексен-2)хлоразоновым эфиром (условно обозначенное как соединение КВ-4). Проведены исследования по выявлению ингибиторной эффективности нового, впервые синтезированного и неизвестного из литературы производного дифенилкарбазида (соединения КВ-4). Как показали проведенные нами исследования, соединение КВ-4 относительно существующих используемых ингибиторов обладает высокоэффективными свойствами даже при самых низких концентрациях 0,01; 0,02; 0,03 мг/л в сильно агрессивных средах [3% NaCl + нефть (10:1) + H_2S 500 мг/л; 0,3 N HCl + бензин (1:7) +H_2S 1000мг/л] и проявляет 99,96-100%-ную ингибиторную эффективность. Учитывая, что данное соединение (КВ-4) N_1,N_2,N_4,N_5-тетра[N'$_1$,N'$_1$-ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'-моно(2хлор-5-оксагексен-2)азон]дифенилкарбазида обладает высокой температурой кипения и отвечает современным экологическим требованиям, можно считать научно обоснованным его использование в нефтегазовой и нефтехимической промышленности для защиты от коррозии стального технологического оборудования в сильно агрессивных средах.

Ключевые слова: хлорпреного каучука, промышленные отходы, 1,3-дихлорбутен-2, α-хлометилов-ыйр эфир, хлоразоновый эфир, производное дифенилкарбазида, ингибитор, коррозия, нефтегазовая промышленность, нефтехимической, сталь.

SYNTHESIS OF A NEW DEPHENYLCARBAZIDE DERIVATIVE AND ITS RESEARCH AS A CORROSION INHIBITOR

ABSTRACT

Using the main waste from the production of chloroprene rubber 1,3-dichlorobutene-2 as the main raw material, its alcohol CH_3-CCl=CH-CH_2OH and its α-chloro ether CH_3-CCl=CH-CH_2OCH_2Cl were obtained. N_1',N_1'–di(2-chloro-5-oxahexene-2)azon-N'-mono(2-chloro-5-oxahexene-2)chlorazone ether was synthesized as a result of interaction of this ether with chlorazone. A new derivative of diphenylcarbazide based on N1',N1'-di(2-chloro-5-oxahexene-2)azone-N'-mono(2-chloro-5-oxahexene-2)chlorazone ether (conditionally designated as connection KV-4) was synthesized. Studies have been carried out to identify the inhibitory effectiveness of a new, first synthesized and unknown from the literature derivative of diphenylcarbazide (compound KB-4), as shown by our studies, the compound KB-4, relative to the existing inhibitors used, has highly effective properties even at the lowest concentrations of 0.01; 0.02; 0.03 mg/l in highly aggressive environments [3% NaCl + oil (10:1) + H_2S 500 mg/l; 0.3 N HCl + gasoline (1:7) + H_2S 1000mg/l] and exhibits 99.96-100% inhibitory efficiency. Given that this compound (KB-4) N_1,N_2,N_4,N_5-tetra[N'$_1$,N'$_1$-di(2-chloro-5-oxahexene-2)azon-N'-mono(2chloro-5-oxahexene-2)azone]diphenylcarbazide has a high boiling point and meets modern environmental requirements, its use in the oil and gas and petrochemical industries for corrosion protection of steel process equipment in highly aggressive environments can be considered scientifically justified.

Keywords: chloroprene rubber, industrial waste, 1,3-dichlorobutene-2, α-chloromethyl ether, chlorazon ether, diphenylcarbazide derivative, inhibitor, corrosion, oil and gas industry, petrochemical, steel.

DİFENİLKARBAZİDİN YENİ TÖRƏMƏSİNİN SİNTEZİ VƏ ONUN KORROZİYA İNHİBİTORU KİMİ TƏDBİQİ

XÜLASƏ

Əsas xammal kimi xlorpren rezin birləşməsi 1,3-diklorobuten-2 istehsalının əsas tullantılarından istifadə edərək, onun spirti CH_3-CCl=CH-CH_2OH və α-xlor efiri CH_3-CCl=CH-CH_2OCH_2Cl alınmışdır. .Bu efirin xlorazonla qarşılıqlı təsiri nəticəsində N_1',N_1'–di(2-xloro-5-oksaxeksen-2)azon-N'-mono(2-xloro-5oksaxeksen-2)xlorazon efiri sintez edilmişdir. N_1',N_1'-di(2-xloro-5-oksaeksen-2)azon-N'-mono(2-xloro-5-oksaeksen-2)xlorazon efiri (şərti olaraq işarə edilmiş KB-4 birləşməsi) əsasında difenilkarbazidin yeni törəməsi sintez olunmuşdur. İlk dəfə sintez edilmiş və ədəbiyyatdan naməlum olmayan difenilkarbazidin yeni törəməsinin (KB-4 birləşməsinin) inhibitor effektivliyini müəyyən etmək üçün tədqiqatlar aparılmışdır. Tədqiqatlarımızın nəticələrindən göründüyü kimi, KB-4 birləşməsi, mövcud istifadə olunan inhibitorlara nisbətən, hətta ən aşağı konsentrasiyalarda da 0,01; 0,02; 0,03 mq/l qatılıqlarda və güclü [3% NaCl + yağ (10:1) + H_2S 500 mg/l; 0,3 N HCl + benzin (1:7) + H_2S 1000 mq/l] aqressiv mühitdə yüksək inhibitor xüsusiyyətlərinə malikdir və 99,96-100% effektivlik nümayiş etdirir. Nəzərə alsaq ki, bu birləşmə (KB-4) N_1,N_2,N_4,N_5-tetra[N'1,N'1-di(2-chloro-5-oxahexene-2)azon-N'-mono(2chloro-5-oksexen-2)azon]difenilkarbazid yüksək qaynama temperaturuna malikdir və müasir ekoloji tələblərə cavab verir, onun neft-qaz və neft-kimya sənayesində polad texnoloji avadanlıqların yüksək aqressiv mühitlərdə korroziyadan qorunması üçün istifadəsi elmi cəhətdən əsaslandırılmış hesab edilə bilər.

Açar sözlər: xlorpren kauçuk, sənaye tullantıları, 1,3-diklorobuten-2, α-xlormetil efir, xlorazon efiri, difenilkarbazid törəməsi, inhibitor, korroziya, neft-qaz sənayesi, neft-kimya, polad.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время, в связи с возникновением экологических проблем и необходимостью полной защиты стального технологического оборудования в нефтегазовой и нефтехимической отраслях промышленности от высоких температур и сильной агрессивной среды, возникла потребность в применении высокоэкологичных эффективных ингибиторов. Именно поэтому синтез и применение новых азот, азот-серу содержащих органических соединений, обладающих высокой ингибиторной эффективностью при низких концентрациях и в сильноагрессивных средах, с использованием дешевого сырья и промышленных отходов является одним из актуальных вопросов нефтехимии и органической химии.

Как видно из технической литературы [1] и результатов проведенных нами исследований [1,С 62, 2,5-11], органические соединения, содержащие азот,

-CH_2OR, -C_6H_5 и другие функциональные группировки, а также в большом количестве двойные связи, даже в самых малых концентрациях и в сильно агрессивной среде обладают высокоэффективными ингибиторными свойствами.

С этой целью нами было синтезировано и изучено азотсодержащее органическое соединение КВ-4, имеющее большое экологическое и экономическое значение для нефтегазовой и нефтехимической промышленности и обладающее высокоэффективными экологичными свойствами.

В составе нового синтезированного производного дифенилкарбазида (соединения КВ-4) есть 28 атомов азота, 12 групп CH_3-CCl=CH-CH_2OCH_2 , 10 C_6H_5 – групп, 8 гетероатомный азониловый групп и 67 двойные связи, (что увеличивает электронную плотность) что служит причиной возникновения координационной связи на поверхности металла с этим соединением.

Изходя из этого очень вероятно, что поверхность металла в присутствии соединения КВ-4 пассивируется, скорость коррозии приближается к нулю, а это, в свою очередь, обуславливает 100%-ную ингибиторную эффективность соединения.

В процессе исследований в составленных в лабораторных условиях самых сильно агрессивных средах [3% NaCl + нефть (10:1) + H_2S 500 мг/л ; 0,3 N HCl + бензин (1:7) +H_2S 1000мг/л] установлена 99,96-100% -ная ингибиторная эффективность соединения КВ-4 при его концентрациях 0,01; 0,02; 0,03 мг/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

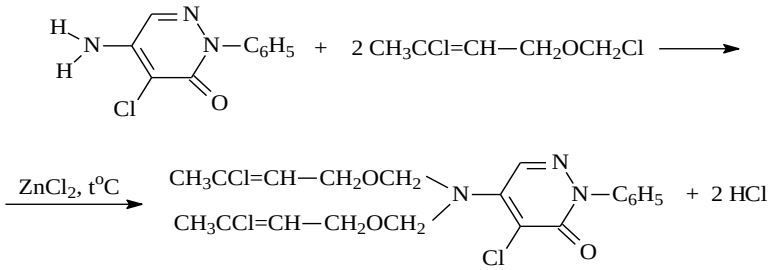
Данное соединение по своей ингибиторной эффективности и высокой температуре кипения превосходит с экономической и экологической точки зрения ингибиторы, используемые в настоящее время в нефтегазовой и нефтехимической промышленности в несколько раз (даже в 10 раз). Вместе с тем, синтезированное новое производное дифенилкарбазида – соединение КВ-4 оценивается как экологически качественный, эффективный ингибитор, в высшей степени отвечающее всем требованиям современной экологической безопасности.

Поэтому применение соединения КВ-4 в качестве экологически эффективного ингибитора коррозии, вызывающей основные экологические проблемы в нефтегазовой и нефтехимической промышленности, можно считать научно обоснованным.

Основные химические соединения, требующиеся для синтеза, CH_3-CCl=CH-CH_2OH, CH_3-CCl=CH-CH_2OCH_2Cl и N'$_1$,N'$_1$-ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'-моно(2-хлор-5-оксагексен-2)хлоразонового эфира были получены соответствующими методами, указанными в литературе [1,2,5-11]. Элементный анализ, ИК и масс-спектры этих соединений соответствовали показателям, указанным в литературе.

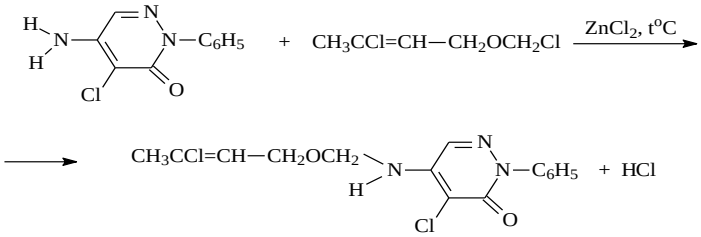
Синтез был проведен в несколько нижеследующих этапов:

На первом этапе была проведена реакция хлоразонам с 2-хлор-5-оксагексен-2 эфирами :

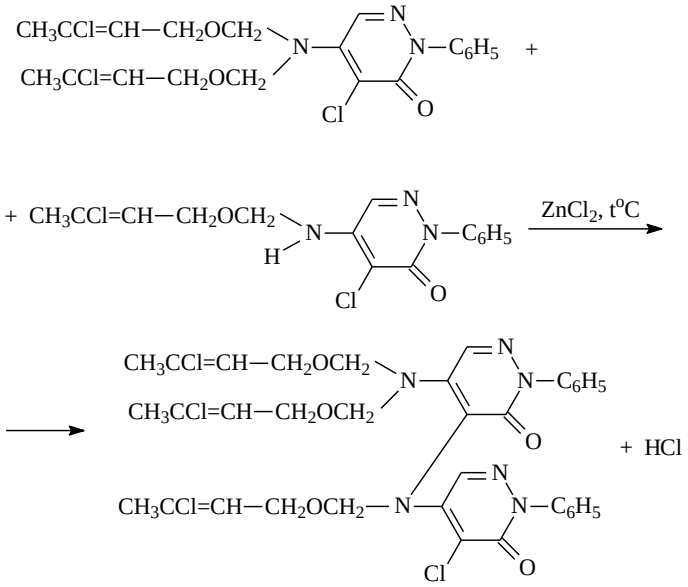


В результате получен эфир N'$_1$,N'$_1$ - ди(2-хлор-5-оксагексен-2)хлоразона.

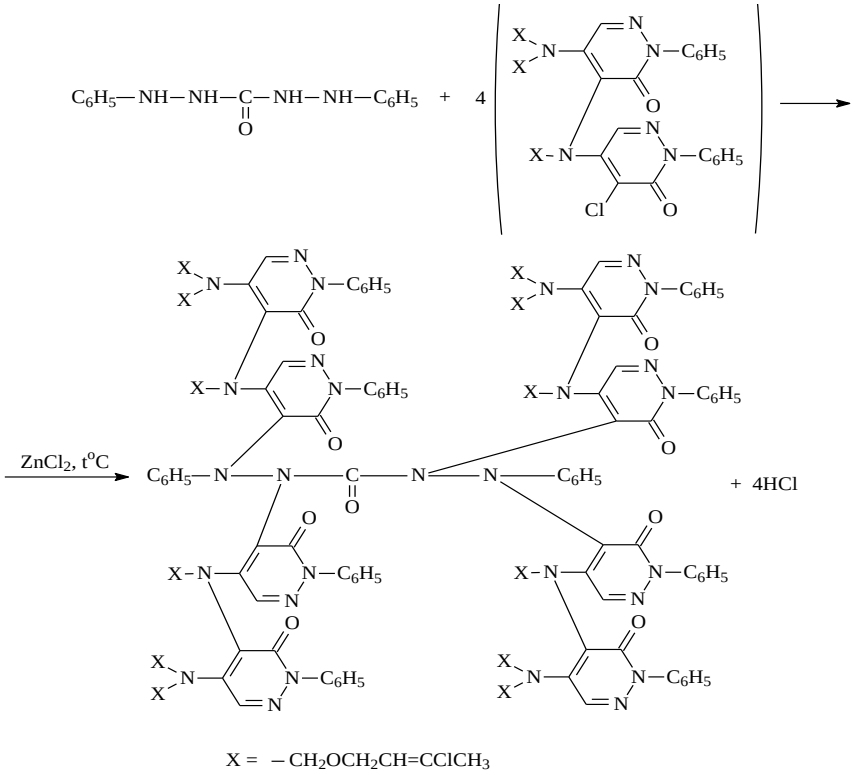
На втором этапе синтезирован эфир N' - моно(2-хлор-5-оксагексен-2):



На третьем этапе была проведена реакция синтезированных на первом и втором этапе хлоразоновых эфиров. В результате синтезировано ниже указонное соединение эфир N'$_1$,N'$_1$ – ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон - N' – моно(2-хлор-5-оксагексен-2)хлоразона :



На четвертом этапе была проведена реакция синтезированное на третьем этапе хлоразоновое эфира с дифенилкабазидом. В результате синтезировано ниже указанное нового производное дифенилкарбазида соединение N$_1$,N$_2$,N$_4$,N$_5$–тетра[N'$_1$,N'$_1$–ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'–моно(2-хлор-5-оксагексен-2)азон]дифенилкарбазида (соед.КВ-4) :



Соед. КВ-4

Соед. КВ-4.выхода , физико-химические постоянные и элементный анализ данного соединения показаны в таблице 1.

Таблица 1.Элементный анализ, физико-химические свойства, выход N_1,N_2,N_4,N_5 -тетра[N_1',N_1'-ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'-моно –(2-хлор-5-оксагексен-2)азон]дифенилкарбазида (соединение КВ-4).

Условный номер соединения	Выход %	$T_{кип}$°C (мм.ртст)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено/ вычислено	Брутто формула, мол. весь	Элементный анализ, % Вычислено/ найдено			
							C	H	N	Cl
Соединение КВ-4	98.57	478-479 (2)	2.5401	2.7278	844.38 844.28	$C_{153}H_{154}N_{28}O_{21}Cl_{12}$ 3144	57.82 57.64	5.07 4.81	11.61 11.38	14.72 14.57

Исследовательская работа по определению ингибиторной эффективности коррозии нового производного дифенилкарбазида соед. КВ-4 было проведено на основе известное в литературе «гравиметрического» метода потери масса металла.

Установления эффективности синтезированного нового производного дифенилкарбазида N_1,N_2,N_4,N_5–тетра[N'_1,N'_1–ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'–моно(2-хлор-5-оксагексен-2)азон]дифенилкарбазида (соед.КВ-4) в качестве ингибитора коррозии марка стали Ст.3 проведено в четырехгорлых колбах ,в динамических условиях при постоянном перемешиваним 600 об./мин коррозионной двухоразной смеси при 85-90^{0}С.

Образцы из Ст.3 с общей поверхностью 2 см^2 перед испытанием лифуются, обезжириваются соответствующим образом. Расход ингибитора рассчитавается на 1 л коррозионной среды созданной в лабораторных условиях.Время ичпытания 4 часов.

Как показали исследования, ингибиторная эффективность соед. КВ-4 что она устойчивее в сильно коррозионных- агрессивных средах даже при его самых малых концентрациях 0,01; 0,02; 0,03 мг/л составила 99,96-100%. По своим ингибиторным свойствам синтезированнное соединение превосходит ингибиторным вещества, ранее получившие авторские свидетельства, патенты а также устойчивее ингибиторов используемых время, кроме этого новое производное дифенилкарбазида соединения КВ-4 отвечает всем предованиям экологической безопосности.

Вераятнее всего, что нового производного дифенилкарбазида соед. КВ-4 адсорбируются на поверхности стали прагвлияя свою ингибиторную активность, положительно действуют на сталь делая ее поверхность пассивной для коррозии.

За счет наличия в составе нового соединения связей, много функциональных групп, атомов азота и за счет повышения плотности электронов в его составе поверхность стали становится пассивной к коррозии. Все это способстует образованию комплекса координационной связей между метталлом.и привадит к повышению степени защиты от коррозии.

Результаты исследования по определению ингибиторных особенностей соединения КВ-4 даны в таблице 2.

Таблица 2. Результаты исследования ингибиторной эффективности нового производного дифенилкарбазида N_1,N_2,N_4,N_5-тетра[N'_1,N'_1-ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'-моно(2-хлор-5-оксагексен-2)азон]дифенилкарбазид (соед. КВ-4)

Условный номер соединения	Концентрация ингибитора, мг/л	3% NaCl + нефть (10:1) + + H_2S 500 мг/л		0,3 N HCl + бензин (1:7) + + H_2S 1000 мг/л	
		Скорость коррозии, г/см²·час	Ингибиторная эффективность, %	Скорость коррозии, г/см²·час	Ингибиторная Эффективность %
Без ингибитора	-	2.56	-	3.65	-
Соединение КВ-4	0.01 0.02 0.03	0.0006 0.0004 0.0001	99.96 99.97 100	0.0002 0.0001 -	99.99 100 -
[10]	200	-	98.5	-	98

Синтез N_1,N_2,N_4,N_5 -тетра [N_1',N_1'-ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон– N'-моно(2-хлор-5-оксагексен-2)азон]дифенилкарбазида(соединения КВ-4):

В реакционную колбу помещается 2 г измельченного $ZnCl_2$, 0,01 г-моль дифенилкарбазида и приливается 50 мл этилового спирта. Смесь перемешивается до полного растворения дифенилкарбазида в этиловом спирте при 70°С и затем к ней через капельную воронку приливается 0,04 г-моль N_1',N_1'-ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'-моно(2-хлор-5-оксагексен-2)хлоразонового эфира. После приливания хлоразонового эфира реакционная смесь перемешивается в течение 6 часов при температуре 76°С. После нейтрализации реакционной смеси при комнатной температуре 50 мл 10%-ного раствора NaOH и многократного промывания 200 мл дистиллированной воды к ней добавляется 25 мл диэтилового эфира. Полученную смесь, перемешивая, переносят в разделительную воронку. После отделения органической фазе от водной, находящийся в составе диэтиловый эфир отгоняется с помощью водяного насоса. После полного высушивания продукта реакции над $CaCl_2$ и отгонки на вакуумной установке было получено новое производное дифенилкарбазида N_1,N_2,N_4,N_5-тетра[N_1',N_1'-ди(2-хлор-5-оксагексен-2)азон-N'-моно(2-хлор-5-оксагексен-2)азон]дифенилкарбазид (соед. КВ-4).

Состав и строение этого соединения было изучено известными методами – элементным анализом, а также методами ИК и масс-спектроскопии.

В ИК-спектре соединения В-4 наблюдались следующие полосы поглощения: группы C_6H_5 – при 700-780 см$^{-1}$; связи С=С бензольного кольца при 1440, 1465, 1500, 1510, 1590-1600 см$^{-1}$; группы простого эфира –CH_2-O-CH_2- при 1050, 1080 см$^{-1}$; CH_2- группы при 2950 см$^{-1}$; CH_3- группы при 1380, 1460, 2960, 3030 см$^{-1}$; связи C-N азоновой группы при 1310-1350 см$^{-1}$; связи С=С при 1680 см$^{-1}$, а также связь C-Cl группировки 2-хлор-5-оксагексен-2 при 680 см$^{-1}$, связи С=С при 1640 см$^{-1}$.

В магнитном масс-спектре молекулярная масса данного соединения соответствовала 3144 m/e его молекулярного иона.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Х.Рачев., С.Стефанова. *Справочник по коррозии.* М.: Мир, 1982.
2. Г.И Байрамов. *Синтез и исследование новых производных гуанидина на основе α-хлоралкил и алкенил-оксиметил эфиров и хлоразона.* Естественные и технические науки, М.: отпеч. в ООО «Компания спутник», №2, с. 37-43, 2009
3. Г.И Байрамов. *Синтез новых производных дифенилкарбазида и их исследование в качестве ингибиторов коррозии*. Научно-технический производственный и учебно-методический журнал, РАН Москва, Наука и технология Коррозии метал, зашита, №7, с. 54-57, 2010.
4. С.Р.Гаджиева, Г.И.Байрамов, Т.И.Алиева и др. *Синтез и исследование нового производного сульфадимезина на основе диоксиметилхлоразонового эфира в качестве экологически эффективного ингибитора*. Молодой ученый, Международный науч.журн, №6, с.1-5, 2019
5. А.З.Шихмамедбекова, И.Ф.Мамедьярова, Г.И.Байрамов, Г.Г. *Мамедалиева и др. N, N' – дифенил – N' октокситметил-гуанидина в качестве ингибитора коррозии стали в двухфазной системе.* Автор. Свид. СССР, №1031141, А С07 С129/12; С23 F 11/14, 1983
6. S.R.Hajiyeva, Q.I.Bayramov, N.M.Cafarova, Z.T.Veliyeva, H.L.Rafiyeva, A.A.Samadova. *Synthesis and Investigation of New Sulphadimezine Compounds Based On α-Chloroalkyl and Acyloxymethyl Ether*. Internatinal Journal of Scientific & Engineering Research (IJSER), Volume 10, Issue 7, c. 258-261, 2019
7. S.R.Hajiyeva, N.T.Shamilov, Q.I.Bayramov, F.E.Huseynov, H.L.Rafiyeva, T.I.Aliyeva, Z.T.Valiyeva, A.A.Samadova, N.M.Jafarova, U.N.Rustamova. *N_1,N_1-di [N_1',N_1'-di(2-chlorine-5-oxahexene-2)azon-N'-mono(2-chlorine-5-oxahexene-2)azon] –N_1- [N_1',N_1'-di(2-chlorine-5-oxohexen-2)ozone-sulfadimezin as a corrosion inhibitor*. Intellectual Property Agency of the Republic of Azerbaijan It is registered in the State Register: Invention: I, 2021
8. Л.В.Фролова., Ф.В.Агафанкин. и др. *Ингибиторование сероводородной коррозии углеродистых сталей N-этанолбутиленнамином и его смесями с третичным амином*. Коррозия: материалы, защита, М.:изд.ООО «Наука и технология», №1, с.15, 2010
9. Н.В.Шель, Л.Е.Цыганкова, Р.Кимя. *Новое поколение ингибиторов коррозии металлов для нефтедобывающей и нефтехимической промышленности*. XVIII Менделеевский счезд по общей и прикладной химии, М.Наука, с.1608, 2007
10. А.И.Маршаков, Т.А.Ненашева. *Кинетика растворения наводороживанного железа в кислом хлоридном электролите*. Зашита металлов.М.Наука, Т.42, №2, с.1-8, 2006
11. Я.Г.Авдеев, П.А.Белинский. *Высокотемпературный ингибитор коррозии стали в растворах серной кислоты*. Коррозия: материалы, защита, М.: изд. ООО «Наука и технология», №1, с.27, 2010

UOT 544.23.02/.03

MÜASİR FARMAKOKİMYADA AĞILLI POLİMER HİDROGELLƏRİN VƏ ONLARIN METAL NANOKOMPOZİTLƏRİNİN TƏTBİQİ PERSPEKTİVLƏRİ

C.E. QULİYEVA, N.A. ZEYNALOV
Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi
akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu,
Bakı ş., H.Cavid pr.,113
guliyevajamila94@gmail.com
Bakı, Azərbaycan

XÜLASƏ

Son illərdə farmakokimyada dərman maddələrinin ünvanlı çatdırılması, xüsusən də infeksion və xərçəng xəstəliklərinin müalicəsində aparılan tədqiqatlarla bağlı əhəmiyyətli irəliləyişlər əldə edilmişdir. Dərman maddələrinin orqanizmə təsiri zamanı bir sıra çatışmazlıqlar müşahidə olunur. Bildiyimiz kimi, dərman preparatları xəstə orqanlara təsir etməklə yanaşı, digər orqanlara da əlavə təsir göstərir ki, bu da müalicə effektinə mənfi təsir edir, bununla yanaşı dərman maddələri orqanizmdən tez yuyularaq xaric olunur. Bu çatışmazlıqların aradan qaldırılması məqsədilə, xüsusilə şişəleyhinə istifadə olunan preparatları polimer materiallara bərkitməklə, onların kiçik qatılıqlarında daha uzun müddətli təsirinə malik kompozitlərinin alınması hazırda tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir. Bununla əlaqədar görülmüş tədqiqat işlərində həm təbii, həm də sintetik polimerlər əsasında alınmış hidrogellər və onlara bərkidilmiş metal nanokompozitlərinin özünəməxsus üstünlükləri və mənfi cəhətləri nəzərdən keçirilmişdir. Bu icmalda bioloji aktiv maddələrin immobilizə olunması, ünvanlı çatdırılması və nəzarətli ayrılması qabiliyyətinə malik polimer hidrogellərə və onların metal nanokompozit sistemlərində tətbiqi haqqında müasir ədəbiyyat materialları nəzərdən keçirilmişdir.

Açar sözlər: *polimer hidrogel, nanokompazit, dərman maddəsi, nanohissəciklər*

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УМНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ И ИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ В СОВРЕМЕННОЙ ФАРМАКОХИМИИ

РЕЗЮМЕ

В последние годы в фармакохимии был достигнут значительный прогресс в исследованиях по адресной доставке лекарственных веществ, особенно в лечении инфекционных и онкологических заболеваний. При воздействии лекарственных веществ на организм наблюдается ряд недостатков. Как известно, лекарственные препараты не только воздействуют на больные органы, но и оказывают дополнительное воздействие на другие органы, что отрицательно сказывается на лечебном эффекте, при этом лекарственные вещества быстро вымываются из организма и выводятся. С целью устранения этих недостатков в настоящее время в центре внимания исследователей находится получение композитов, обладающих более длительным действием в небольших концентрациях, особенно путем фиксации препаратов, используемых в розливе, на полимерных материалах. В проведенных в этой связи исследовательских работах были рассмотрены уникальные преимущества и недостатки гидрогелей, получаемых на основе как природных, так и синтетических полимеров, и закрепленных на них металлических нанокомпозитов. В данном обзоре рассмотрены материалы современной литературы о полимерных гидрогелях, обладающих способностью к иммобилизации, адресной доставке и контролируемой сепарации биологически активных веществ и их применении в металлических нанокомпозитных системах.

Ключевые слова: *полимерный гидрогель, нанокомпозит, лекарственное вещество, наночастицы.*

SMART POLYMER HYDROGELS IN MODERN PHARMACOCHEMISTRY AND APPLICATION PERSPECTIVES OF THEIR METAL NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

In recent years, significant progress has been made in pharmacochemistry in relation to the targeted delivery of medicinal substances, in particular, research in the treatment of infectious and cancer diseases. During the effect of medicinal substances on the body, a number of shortcomings are observed. As we know, drugs not only affect diseased organisms but also have an additional effect on other organs, which negatively affects the therapeutic effect, besides, medicinal substances are quickly washed out of the body. In order to eliminate these shortcomings, it is currently the focus of researchers to obtain composites that have a longer-lasting effect in small concentrations, especially by fixing anti-tumor preparations to polymeric materials. In this regard, the specific advantages and disadvantages of hydrogels obtained on the basis of both natural and synthetic polymers and metal nanocomposites attached to them were considered in the research works. Modern literature materials on polymer hydrogels capable of immobilization, targeted delivery, and controlled separation of biologically active substances and their application in metal nanocomposite systems were considered in this review.

Keywords: polymer hydrogel, nanocomposite, drug substance, nanoparticles

1. GİRİŞ

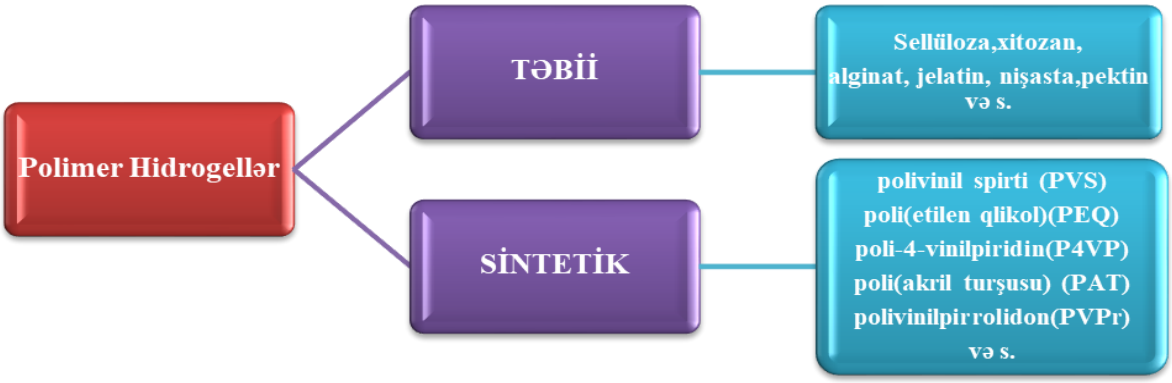
Polimer hidrogellər tikici agent vasitəsilə əmələ gələn elastik xüsusiyyətlərə malik şəbəkə quruluşu olan materiallardır. Müasir dövrdə polimer hidrogel materialları gündəlik həyatda sabun, şampun, diş pastası, saç jeli və kontakt linzalar kimi müxtəlif formalarda yayılmışdır. Polimer hodrogellərin neftin bərpası, əczaçılıq, kənd təsərrüfatı, tekstil və suyun təmizlənməsi kimi bəzi qabaqcıl sənaye əhəmiyyətli tətbiqləri də var. Buna görə də gel materialları gündəlik həyatımızda ən populyar materiallardan birinə çevrilmişdir. Polimer hidrogellər həmçinin suda və ya üzvi həlledicilərdə şişə bilən və onların böyük miqdarını öz çəkisinin 400 qatından, quru çəkisinin 20%-dən çoxunu udub saxlaya bilən hidrofilik polimerlər şəbəkəsidir. Tikici agent vasitəsi ilə şəbəkə formasında rabitə əmələgətirdikdən sonra suda həll ola bilmirlər [1].

Müasir dövrümüzdə nanokompozit polimer hidrogel matrisinə nanohissəciklərin immobilizə olunması və onların dərman preparatlarının ünvanlı çatdırılma sahəsində tətbiqi elm və sənayenin aktual istiqamətlərindən hesab olunur. Son illərdə xüsusən də infeksion və xərçəng xəstəliklərinin müalicəsi üçün tətbiq edilən dərman preparatlarının ünvanlı çatdırılması sahəsində mühim irəliləyişlər əldə edilmişdir [1,2]. Biopolimerlər yüksək dərman konsentrasiyası, qeyri-toksiklik, bioloji parçalanma və biouyğunluq kimi üstün xüsusiyyətlərinə görə dərmanların ünvanlı çatdırılmasına nəzarət etmək qabiliyyətinə malik yeni dərman daşınma sistemlərinin işlənib hazırlanması və layihələndirilməsi üçün geniş istifadə olunur [2,3]. Dərman daşınma sistemləri terapevtik agentlərin lazimi orqanlara lazimi miqdarda çatdırılması üçün müasir tədqiqat obyektləridir. Təbii və sintetik polimer əsaslı hidrogellər də daxil olmaqla, terapevtik müalicə üçün dərmanın hədəf orqana daşınması məqsədilə effektiv sistemlərin işlənib hazırlanmasında müxtəlif daşıyıcılar tədqiq edilmişdir [4-6]. Hidrogellər tikilmiş polimerlər vasitəsilə təbii və ya sintetik materiallardan alınan, əhəmiyyətli miqdarda suyu udmaq qabiliyyətinə malik olan üçölçülü sistemlərdir [7-9]. Maksimum şişmədən sonra hidrogellər kifayət qədər mexaniki gücə malik olmurlar, bu da onların istifadəsini məhdudlaşdırır [10,11].

2.Tədqiqatın məqsədi

- **Təbii və Sintetik Polimer Hidrogellər**

Polimer hidrogelləri **təbii polimerlər** - sellüloza, xitozan, alginat, jelatin, nişasta, pektin və qummiarabik və **sintetik polimerlər** - polivinil spirti ,polietilen qlikol, poliakril turşusu və poli2-hidroksipropil metakrilamid və s. əsaslı hidrogellər olmaqla iki qrupa bölmək olar[12,13] (Şəkil.1).



Şəkil 1. Polimer hidrogellər

Təbii polimer hidrogellərindən sellüloza ən çox yayılmış karbohidrat polimerlərdən biridir. Sellüloza biouyğunluq, bioloji parçalanma qabiliyyəti, hidrofillik, yüksək mexaniki möhkəmlik, yüksək sorbsiya qabiliyyəti, qoxusuz, rəngsiz, toksikliyinin aşağı olması ilə fərqlənir [14,15]. Sellüloza əsaslı hidrogellərdən biotibbi sahədə, məsələn, toxuma mühəndisliyində, dərman maddələrinin daşınmasında, qan təmizləmə membranlarında və hüceyrə bioreaktorlarında geniş istifadə olunur [16]. Karboksimetilselüloza (KMS) sellülozanın mühüm törəmələrindən biridir, ona görə də dərman preparatlarının ünvanlı çatdırılması sistemində geniş istifadə olunur. Karboksimetilselüloz (KMS) hidrofillik, pH həssaslığı, şəffaflıq, yüksək özlülük, qeyri-toksiklik, bioloji parçalanma qabiliyyəti və yaxşı gel-əmələgətirmə kimi unikal xüsusiyyətlərə malikdir. [17,18].

Təbii polimerlər arasında həmçinin xitozan da unikal xassələrinə və geniş tətbiq sahələrinə görə xüsusilə diqqəti cəlb edir. Xitozan bioloji parçalanma, biouyğunluq, heterogen, yarımkristal, yüksək molekulyar biofunksional polimerdir və qeyri-toksiklik kimi önəmli xüsusiyyətlərə malik olan N-asetilqlükozamin və qlükozamin saxlayan təbii kation polimerdir [19,20,21]. Belə ki, xitozan dərmanların çatdırılması [22, 23], yara sarğısı [24], toxuma mühəndisliyi [25] və kənd təsərrüfatı [26], əczaçılıq və biotibbi sahələrdə geniş istifadə olunur. Xitozanın suda həll olma qabiliyyəti aşağı olduğuna görə onun hidrogelləri yaxşı su udma qabiliyyətinə malik deyillər [27]. Lakin xitozanın bir sıra törəmələri suda həll olur ki, karboksimetilxitozan (KMXZ) da bu törəmələrdən biridir. Bundan əlavə, KMXZ yüksək biouyğunluq, əla bioloji parçalanma qabiliyyəti, suda həllolma, əla gel əmələ gətirmə xüsusiyyətləri, qeyri-toksiklik və təkmilləşdirilmiş antibakterial aktivlik kimi bir sıra üstünlüklərə malikdir [28,29].

Sintetik polimer hidrogellərin dərman maddələrinin daşınması zamanı tətbiqi aktual istiqamətlərdəndir. Bu sahədə ən çox tədqiq olunmuş sintetik polimerlərə polivinil spirti (PVS), polietilen qlikol, poli(akril turşusu) (PAT) və s. misal göstərə bilərik. Poli(vinil spirti) (PVS) suda həll olan sintetik biopolimerdir. Bu polimer yüksək biouyğunluğu və bioloji parçalanma qabiliyyətinin olması, toksik olmaması, plyonka və gel əmələ gətirmə qabiliyyəti, kimyəvi dayanıqlığı və ucuz və asan əldə olunması ilə diqqəti daha çox cəlb edir. [30,31] PVS biotibbi və qeyri-tibbi sahələrdə geniş istifadə olunan biopolimer hidrogellərdən

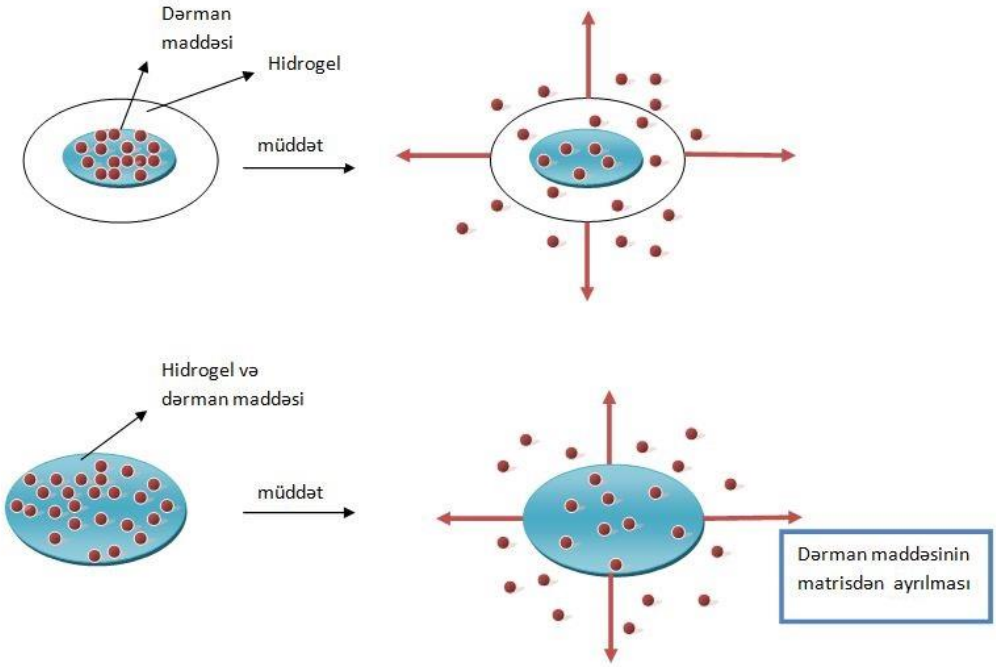
biridir, o cümlədən yara sarğıları [32], dərman maddələrinin daşınması [33], toxuma mühəndisliyi [34], kontakt linzalar, ortopedik cərrahiyyə üçün süni qığırdaq, süni ürək əməliyyatlarında [35] mexaniki sabitliyi, qeyri-toksikliyi ilə seçilir. Həmçinin, biotibbi sahədə hidrogel sistemlərə Ag, Au və CuO kimi nanohissəciklərin daxil edilməsi tədqiq edilmişdir. Xüsusilə, tərkibində Ag nanohissəcikləri olan hidrogellər implantlarda, örtüklərdə və yara sarğılarında antibakterial agent kimi tədqiq edilmişdir [36].

Sintetik polimerlər arasında polietilen qlikol (PEQ) xüsusilə diqqəti cəlb edir. Polietilen qlikol (PEQ) suda və aseton, etanol, xloroform və toluol da daxil olmaqla bir çox üzvi həlledicidə həll olan sintetik poliefirdir [37]. PEQ özünəməxsus xüsusiyyətlərinə, o cümlədən əla hidrofilliyinə, biouyğunluğuna, toksik olmamasına və elastikliyinə görə hidrogellərin istehsalı üçün biopolimer kimi geniş istifadə olunur [38]. Bionanokompozitlər dedikdə əsasən hidrogellər və metal vəya metal oksid nanohissəciklərindən ibarət sistemlər nəzərdə tutulur. PEQ əsaslı hidrogellər dərmanların ünvanlı çatdırılması, kosmetologiya və toxuma mühəndisliyi kimi sahələrdə klinik müalicə əhəmiyyətli polimerdir [39].

Nanokompozit polimer nanohissəciklərin dərman maddələrinin ünvanlı çatdırılmasında tətbiqi

Nanokompozit polimer hidrogelləri, bir sıra metal və metal oksid nanohissəciklərinin (gümüş, qızıl, sink oksidi, mis oksidi və dəmir oksidi) polimer hidrogellərə daxil edilməsi nanotexnologiya və biomaterial elmlərinin məcmusudur [40]. Təbii və sintetik polimer hidrogellərə nanohissəciklərin immobilizəsi onların mexaniki, istilik, optik, maqnit və elektrik keçiriciliyi kimi unikal fiziki-kimyəvi xassələrini və şişmə dərəcəsini yaxşılaşdırır [41, 42]. Belə ki, məhz bu xassələrinə görə bionanokompozit polimer hidrogellər dərman maddələrinin çatdırılması sistemlərində [42,43], yara sarğılarında [44,45], toxuma mühəndisliyində [46], antibakterial fəaliyyətlərdə [47, 48], və fotokataliz kimi aktual sahələrdə geniş tətbiq olunur [49].

Polimerlərdə ən çox tətbiq olunan nanohissəciklər və nanostrukturlu materiallar ailəsinə polimer nanomitsellalar, polimer liposomlar, nanokapsullar və dendrimerlər aiddir. Bunların içində geniş tətbiq sahəsilə fərqlənən və unikal fiziki-kimyəvi xassələrinə görə dendrimerlərlə bağlı araşdırmalar xüsusilə aktualdır. Dendrimerlər hiperşaxəli polimerlər ailəsinə aid olan polimer strukturlardır. Bioloji parçalana bilən dendrimerlər həm hidrofob, həm də hidrofil biomolekulların birləşməsini asanlaşdıran daxili boşluqlarına görə yeni və "ağıllı" nanodaşıyıcı kimi geniş tətbiq edilirlər [50]. Dendrimerlərin dərman daşıyıcısı kimi istifadəsinə dair tədqiqatlar ilkin olaraq geniş istifadə olunan xarici karboksil və ya amin qrupları səbəbindən biotibbi sahələrdə çox diqqət çəkən poliamidoamin kimi dərman maddələrinin ünvanlı çatdırma sistemlərində istifadəsinə əsaslanırdı. Dərmanlar və dendrimerlər arasındakı əlaqə dendrimer-dərman fəaliyyətinə və dərmanların ayrılma dərəcəsinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərə bilər, ona görə də onlar ən yaxşı şəkildə dizayn edilməlidir. Bioloji parçalana bilən dendrimerlərin dərman daşıyıcıları kimi tətbiqi Şəkil 2 də sxematik təsvir edilmişdir [51].

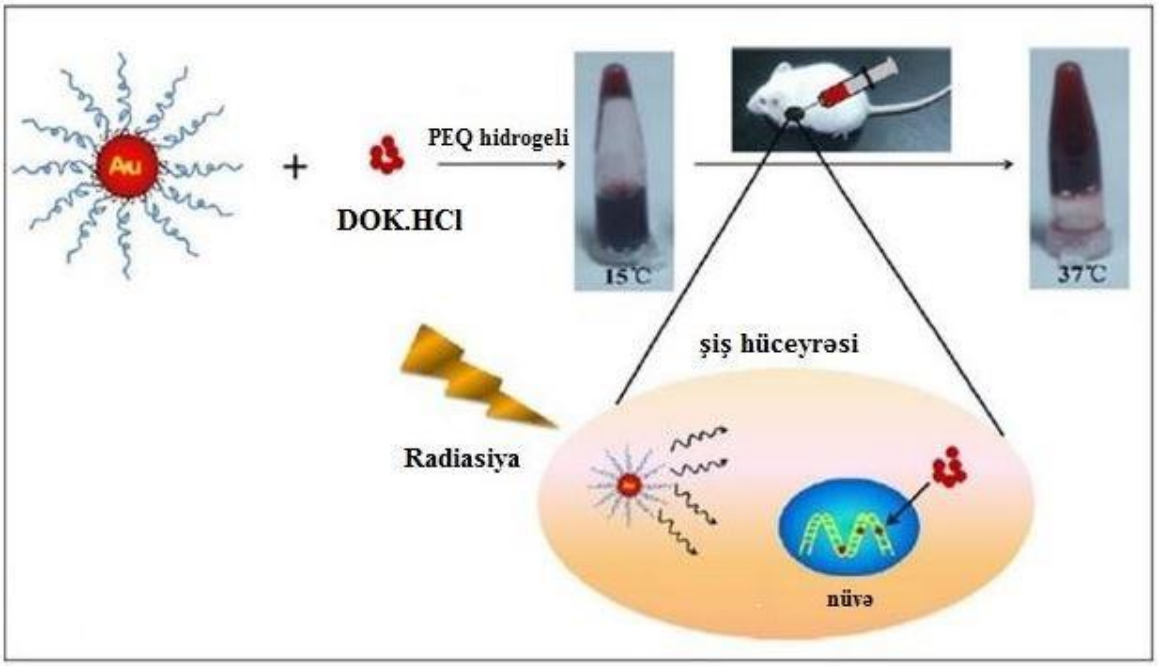


Şəkil 2. Dərman maddəsinin ayrılması

Digər üzvi nano hissəciklər olan mitsellalar lipidlərdən və polimerlərdən ibarət hidrofob nüvəyə malik nanohissəciklərdir. Yalnız təbiətdə amfifil olan kimyəvi maddələr sulu məhlulda mitsellalar əmələ gətirə bilər. Mitsellalar hidrofil sahələrdə hidrofob faza ilə əhatə olunduqda əmələ gəlir [52]. Mitsellalar suda az həll olan dərman maddələri üçün ən əlverişli çatdırılma sistemidir. Amfifil polimerlərdən, xüsusən də təbii polimerlərdən öz-özünə kollaps halına keçə bilən sulu mitsellalar dərman daşıyıcıları kimi dərmanların sitotoksikliyinin azalması, səthin sonrakı funksiyaları üçün rahatlıq, yaxşı biouyğunluq kimi müxtəlif xassələrə malikdirlər [53]. Dərman maddələrinin ünvanlı çatdırılması sistemi kimi istifadə olunmaqla yanaşı, polimer mitsellaları hidrofob maqnit nanohissəcikləri hidrofob nüvəyə yükləmək üçün istifadə olunurlar [54]. Liposomlar sulu mühitdə öz-özünə yığıla bilən, bir və ya bir neçə lipid qatı əmələ gətirə bilən maddələrdir və üzvi nanohissəciklər kimi bir çox tətqiqat işlərində tətbiq olunmuşdur. Onlar nüvəni əhatə edən təbii və ya sintetik fosfolipidlərdən ibarətdirlər. Liposomların ölçüsü birbaşa sintez üsulu ilə bağlıdır və 50 nm-dən bir neçə mikrona qədər dəyişə bilər. Bu lipidlər sulu mühitdə öz-özünü bərpa edə bilirlər [55]. Nanoölçülü liposomlar kiçik kapilyarlara nüfuz edə və hüceyrələr tərəfindən tutula bilir, bununla da dərmanın hədəf toxumalara səmərəli çatdırılmasını və tətbiq edildikdən sonra bir neçə gün və ya bir neçə həftə ərzində dərmanın davamlı ayrılmasını təmin edir [56]. Liposom-hidrogel sistemləri əsasında dərinin, gözlərin, mədə-bağırsaq traktının və digər sahələrin selikli qişası üçün dərman preparatlarının hazırlanmasında faydalı tətqiqatlar aparılmışdır. Liposom-hidrogel sistemində preparatın biouyğunluğu yaxşılaşır. Bu məqsədlə xərçəng hüceyrələrinə nüfuz etmək üçün xərçəngə qarşı dərman preparatlarının ünvanlı çatdırılması üçün liposom-hidrogel sistemi alınmışdır [56]. Liposom-hidrogel sistemi dərmanların dəridə davamlılığını gücləndirir, onların konsentrasiyasını artırır və eyni zamanda dərmanların sistemli udulma vaxtını artırır. Liposom- hidrogellər terapevtik fəaliyyətlər üçün dərman preparatlarının hazırlanmasında da kifayət qədər əhəmiyyətli tətqiqatların obyektinə çevrilmişdirlər [57]. Müxtəlif dərman preparatlarının hazırlanmasında geniş istifadə olunan təbii və sintetik mənşəli polimerlər - dekstrin, heparin,

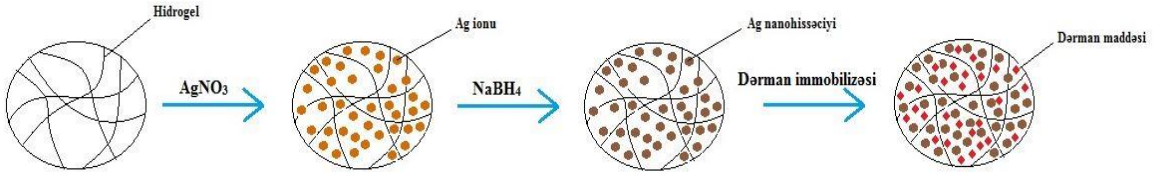
pepsin, nişasta, poli-N-vinilpirrolidon, poliakrilamid, poliakril- və polimetakrilatlar bioloji fəal maddələr kimi geniş tətbiq spektri vardır [58]. Bu baxımdan antimikrob polimerləri xüsusilə qeyd etmək lazımdır. Antibakterial polimerlər antibiotiklər üçün böyük əhəmiyyət kəsb edərək mikroorqanizmləri məhv etmək qabiliyyətinə malik olan polimerlərdir [59].

Qeyri-üzvi nanohissəciklərə gümüş (Ag), qızıl(Au), sink oksid(ZnO), mis oksid(CuO) və s. misal göstərmək olar. Qızıl nanohissəciklər (Au-nanohissəciklərinin ölçüləri 1 nm-dən 8 μm-ə qədər dəyişən sferik, silindrik , kubik, dekaedral, səkkizbucaqlı, altıbucaqlı, tetraqonal, üçbucaqlı və s. kimi unikal formalardan asılı xüsusiyyətlərə malikdir [60]. Au nanohissəciklərin sitotoksikliyi yoxdur və nanohissəciklərin hidrogel matrisinə daxil edilməsi hidrogellərin bir sıra xüsusiyyətlərinin, o cümlədən antibakterial xassələrin, biouyğunluqların, sabitliyin, katalitik aktivliyin, keçiriciliyin yaxşılaşmasına və geniş səth sahəsinin yaranmasına gətirib çıxarır [61]. Qızıl nanohissəcikləri fototermal terapiya[62], yaraların sağalması [63], toxumaların bərpası [64], dərman daşıyıcıları və xərçəng müalicəsi [65] kimi bioloji və biotibbi tətbiqlərdə geniş istifadə olunur. Aparılmış tədqiqatlarda tərkibində Au nanohissəcikləri olan xitozan və PEQ əsaslı bionanokompozit hidrogellər və xərçəng müalicəsi üçün doksorubisinin (DOK) ünvanlı çatdırılması üçün sistemlər hazırlanmışdır. Au nanohissəcikləri və DOK ilə immobilizə edilmiş PEQ əsaslı termosensitiv hidrogellər tədqiq edilmişdir. Bu tədqiqatlarda DOK model dərman kimi istifadə edildikdə biopolimer hidrogellərin daha effektiv sorulma qabiliyyəti göstərdiyi müşahidə olunmuşdur. Au nanohisəciklər və DOK birləşdirilmiş hidrogellər birgə yüksək şişmə qabiliyyəti göstərirlər. Ünvanlı çatdırılma üçün şüalanma altında inyeksiya nümunəsi hazırlanmışdır. Şüalanmadan sonra, Au nanohissəciklərinin radiosensibilizator kimi çıxış edəcəyi və DOK-un Şəkil (3)-də göstərildiyi kimi şişi kimyaterapevtik agent kimi müalicə edə bilən, kimyaradioterapiyada istifadə olunan hidrogellərə immobilizə olunmuş bionanokompozit əldə edilmişdir [66,67].



Şəkil.3 Xərçəng kimyaterapiyası üçün doksorubisin (DOK) və qızıl nanohissəcik (Au-nanohissəciyi) immobilizə olunmuş hidrogel

Gümüş ion, kolloid, nanohissəcik və metal formalarda mövcuddur. Gümüş (Ag) nanohissəcikləri ion və metal nanohissəciklərlə müqayisədə daha yaxşı antibakterial, göbələkəleyhinə və virusəleyhinə aktivlik nümayiş etdirirlər [68]. Bu antibakterial fəaliyyət Ag nanohissəciklərin ölçüsündən, strukturundan, konsentrasiyasından, temperaturundan, ion gücündən və həll olma müddətindən asılıdır [69]. Hazırda Ag nanohissəciklərinin dayanıqlığını artırmaq üçün tərkibində sintetik və təbii biopolimerlər, hidrogellər, dendrimerlər olan müxtəlif polimer stabilizatorlardan geniş istifadə olunur. Tərkibində nanohissəciklər şəklində gümüş olan biopolimerlərə əsaslanan hidrogel materialları yaxşı biouyğunluq və bioloji parçalanma qabiliyyəti, yüksək deformasiya qabiliyyəti, mikroblara qarşı aktivliyi, yüksək şişmə və kollaps qabiliyyəti və toksik olmaması səbəbindən son illərdə xüsusilə diqqəti cəlb edir. Gümüş nanohissəciklər tibbdə və istehlak məhsullarında, o cümlədən məişət üçün hazırlanmış antiseptik spreylərdə və mikrobəleyhinə sarğılarda istifadə edilən ən çox yayılmış nanomateriallardandır [70].

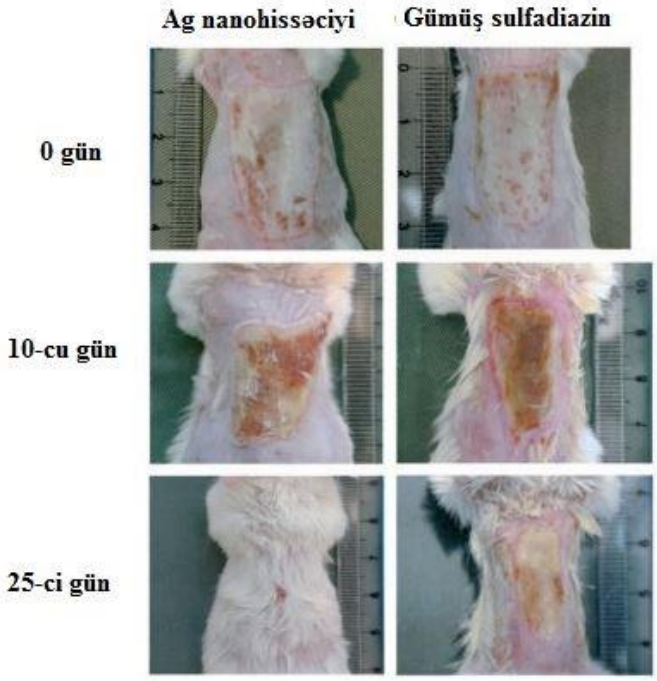


Şəkil 4. Hidrogelə Ag nanohissəciyinin formalaşması və ona dərman maddəsinin immobilizə olunması

Gümüş nanohissəciklər üstün xüsusiyyətləri ilə əlaqədar olaraq tibb, kataliz, toxuma mühəndisliyi, biotexnologiya, nanobiotexnologiya, biomühəndislik elmləri, elektronika, optika və suyun təmizlənməsi kimi müxtəlif sahələrdə tətbiq edilir. Gümüş nanohissəciklərin müxtəlif mühitlərə asanlıqla daxil edilməsi tədqiqatçılarda bu nanohissəciklərin mikrobəleyhinə, virusəleyhinə və antibakterial təsirlərinin mexaniki aspektlərini araşdırmağa marağı artırdı. Gümüş hissəciklərinin forması, ölçüsü, reduksiyaedici və stabilizator kimi reaksiya şəraitinin tənzimlənməsi və ya müxtəlif sintez üsullarından istifadə etməklə idarə oluna bilər. Buna görə də, reaksiya şəraitinin nanohissəciklərin morfologiyasına və ölçüsünə təsirini aydınlaşdırmaq vacibdir. Müxtəlif formalı və ölçülü gümüş nanohissəciklərin alınması üçün müxtəlif üsullar, o cümlədən lazer ablasiyası, qamma şüalanması, elektron şüalanması, kimyəvi reduksiya, fotokimyəvi üsullar, mikrodalğalı müalicə, gümüş oksalatın suda və etilenqlikolda termik parçalanması və bioloji sintetik üsullar işlənib hazırlanmışdır.

Təbii reduksiyaedicilər və stabilizatorlardan istifadə etməklə gümüş nanohissəciklərinin rahat sintezi üçün yeni üsullar işlənib hazırlanmışdır. Fiziki-kimyəvi yanaşmalara mümkün ekoloji və iqtisadi cəhətdən təhlükəsiz alternativ kimi orqanizmlərdən istifadə edərək metal və yarımkeçirici nanohissəciklərin biosintezi təklif edilmişdir. Gümüş nanohissəciklərin sintezinin qiymətləndirilməsində monodisperslik, hissəciklərin ölçüsü və forması çox vacib parametrlərdir. Reaksiya şərtləri optimallaşdırılmalıdır. Yüksək məhsuldarlığa malik sübut edilmiş orqanizmlərdən istifadə etməklə, reaksiya şəraitinə nəzarət etməklə, yüksək sintez sürəti və ya fiziki-kimyəvi yanaşmalara uyğun olaraq yaxşı xarakterizə edilən gümüş nanohissəciklər əldə edilə bilər. Bu ekoloji cəhətdən təmiz üsul hesab olunur, həmçinin əczaçılıq, kosmetika, qida və tibb də daxil olmaqla müxtəlif tətbiqlərdə istifadə olunma potensialına malikdir [71].

2007-ci ildə gümüş nanohissəcikləri siçanlarda dozadan asılı olaraq tətbiq edilmiş və yaraların sağalması, çapıqların azaldılmasına səbəb olduğu təcrübələrlə sübut etdirilmişdir. Bu tədqiqatda gümüş nanohissəciklər 10-14 nm diametrli sferik formaya malik olmuşdur. Stabilizator kimi gümüş sitratın iştirakı ilə 1 mM qatılıqlı maddədən istifadə olunmuşdur. Bu tədqiqat həmçinin göstərdi ki, gümüş nanohissəciklər təkcə effektiv antimikrob təsirə malik deyil, həm də in vivo sistemlərdə iltihabəleyhinə təsir göstərir **(Şəkil 5)** [72,74].



Şəkil 5. Yanıq zədəsinin 0, 10 və 25-ci günlərdə gümüş nanohissəciyi və ya gümüş sulfadiazin ilə müalicə olunan heyvanların yaralarının fotoşəkilləri

Bundan başqa, gümüş nanohissəciklər fibroblastların mioblastlara diferensiallaşmasını stimullaşdırır və bununla da yaranın daralmasına gətirib çıxarır. Təxminən eyni vaxtda, 2009-cu ildə gümüş nanohissəciklərin insanın buynuz qişasına və epidermisin ən xarici səthinə nüfuz edə bildiyi ilk dəfə bu tədqiqatlar nəticəsində göstərilmişdir [73]. Bu, sink oksidi və ya titan dioksidlə müqayisədə gümüş nanohissəciklərin tətbiqi üçün böyük imkanlar yaratmışdır [74]. Bu yaxınlarda, şişləri hədəfləyən çoxfunksiyalı gümüş nanohissəcikləri inkişaf etdirmək üçün əlavə olaraq içərisinə daha kiçik ölçülü gümüş nanohissəcikləri immobilizə edilmiş polimer əsaslı sistemlər sintez edilmişdir. PLQA-blok-PEQ-karboksil turşusu sopolimeri əsaslı radioaktiv effektli kompozit nanohissəciklər alınmış və onlar qlioblastoma və immun çatışmazlığı olan siçanlara tətbiq olunmuşdur. *İn vitro* tədqiqatın nəticələri göstərir ki, kompozit nanohissəciklərlə müalicə edildikdə sitotoksiklik 72 saat müddətində cüzi və ya yox səviyyəsində idi. *In vivo*-da isə şiş ölçüsünün azalması yalnız 48 gündən sonra müşahidə olunmuşdur [75-78]. Bundan əlavə, radioaktiv effekli kompozit nanohissəciklərin aşkar edilə bilən konsentrasiyaları siçanlarda olan şişlərdə tapılmışdı, lakin aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, 6 saatdan sonra nanokompozitin yalnız bir hissəsi qalmışdır. Altı komponentli nanokompozitin müsbət nəticə ilə (şiş ölçüsündə -34 ± 12% dəyişiklik) sintez olunaraq *in vivo* istifadə oluna bilməsi ümidvericidir. Tədqiqat nəticəsində şişin reqressiyasının 48 günlük başlanğıcı arasında aydın uyğunsuzluq olduğu görünür. Gümüş ionlarının təsiri ilə müqayisədə gümüş nanohissəciklərinin hüceyrə

biokimyasına təsirin də fərq vardır. Məlumdur ki, gümüş nanohissəcikləri iltihab əleyhinə və ya dərman preparatlarının tərkibində yeni terapevtik agentlər kimi geniş istifadə olunur. Gümüş nanohissəciklərin əsas perspektivi onların xərçəng müalicəsində istifadəsidir. Çoxməqsədli gümüş nanohissəcikləri müxtəlif sistemlərin işlənib hazırlanmasında böyük potensiala malikdir [78].

3. NƏTİCƏLƏR

Əhəmiyyətli dərəcədə diqqət çəkən sahələrdən biri də hidrogellər və nanohissəciklərin dərman maddəsində ünvanlı çatdırılmanın tətbiqi sahəsidir. Bu icmalda, farmakokimyada ağıllı polimer hidrogellərin və antibakterial metal nanokompozitlərinin bioparçalanma qabiliyyətinə, biouyğunluğuna və müalicəvi xüsusiyyətlərinə görə uzunmüddətli və nəzarətli ayrıla bilən dərman preparatı hazırlanması və tətbiqi ilə bağlı cari tədqiqatlara əsaslanan işlər təsnif edilir və ümumiləşdirilir. Gümüş vəya qızıl nanohissəciklərin artan istifadəsi onların nanotexnologiyada irəliləyişi bu hissəciklərin heç bir toksiki göstəricisinin olmaması ilə əlaqəlidir və bu da terapevtik effektivliyi artırır. Xüsusilə əksər tədqiqatçılar xərçəngin müalicəsi üçün nanotibbin sürətli inkişafı sayəsində nanohissəciklərə əsaslanan dərman maddələrinin hazırlamalarından onilliklər keçdi və dərmanların çatdırılması üçün nanohissəciklərin tədqiqi və inkişafı həmişə davam edir.

ƏDƏBİYYAT

1. S.M. Məmmədova, S.F. Humbatova, N.A.Zeynalov, D.B.Tağıyev, Ş.Z.Tapdıqov. *Chitosan Polymer Composite Material Containing of Silver Nanoparticle.* Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. Vol.11, №1, p. 39-44, Rumuniya, 2016.
2. P.A. Shah, P.S. Shrivastav, A George. *Natural biodegradable polymers based nano-formulations for drug delivery*: a review, International Journal of Pharmaceutics , Vol. 561, p.244-264, 2019.
3. S. Javanbakht, M. Pooresmaeil, H. Namazi. *Green one-pot synthesis of carboxymethylcellulose/Zn-based metal-organic framework/graphene oxide bio-nanocomposite as a nanocarrier for drug delivery system,* Carbohydrate Polymers, Vol. 208, p. 294-301, 2019.
4. Sh.Z. Tapdigov, S.F.Humbatova, N.A.Zeynalov, A.R.Guliyeva, E.M.Gasimov. *Recearch Into Sorbtion Properties and Structures of Polymer Hydrogel Immobilized by Doxorubicin,* Journal of Chemical Problems, Vol. 16, No 3, p. 316-322, 2018.
5. S. Javanbakht,H. Namazi. *Doxorubicin loaded carboxymethyl cellulose/graphene quantum dot nanocomposite hydrogel films as a potential anticancer drug delivery system,* Materials Science and Engineering, Vol. 87, p. 50-59, 2018.
6. S. G. Farahani, MR. N. Jamal, SM. Naghib. *Stimuliresponsive grapheme incorporated multifunctional chitosan for drug delivery applications: a review*. Expert Opinion on Drug Delivery, Vol. 16, p. 79-99,2019.
7. R. Kaur, S. Kaur . *Roles of polymers in drug delivery*, Journal of Drug Delivery Therapeutics, Vol. 4, No. 3, p. 32-36, 2014.
8. Z. Ahmad , HM. Akil, F. Ullah, MBH. Othman, F. Javed. *Classification, processing and application of hydrogels: a review,* Materials Science and Engineering, Vol. 57, p. 414-433, 2015.
9. I. Gholamali, E. Alipour , SN. Hosseini. *Doxorubicin-loaded oxidized starch/poly (vinyl alcohol)/CuO bio-nanocomposite hydrogels as an anticancer drug carrier agent*, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol. 70, p. 967-980, 2021.
10. K. Haraguchi. *Nanocomposite hydrogels,* Current Opinion in Solid State & Materials Science,Vol. 11, p. 47-54, 2007.
11. JZ. Hilt , NS. Satarkar, D. Biswal. *Hydrogel nanocomposites: a review of applications as remote controlled biomaterials.*Soft Matter, Vol. 6, p. 2364-2371, 2010.

12. WA. Laftah, S. Hashim, AN. Ibrahim. *Polymer hydrogels: a review*. Polymer-Plastics Technology and Materials,Vol.50, p.-1475–1486, 2011.
13. F. Zhao, D. Yao, R. Guo, L. Deng, A. Dong, J. Zhang. *Composites of polymer hydrogels and nanoparticulate systems for biomedical and pharmaceutical applications.* Nanomaterial.Vol.5, p.2054– 2130, 2015.
14. A. Sannino, C. Demitri, M. Madaghiele. *Biodegradable Cellulosebased hydrogels: design and applications*. Material.Vol. 2, p. 353– 373, 2009.
15. J. Ma, X. Li, Y. Bao. *Advances in cellulose-based superabsorbent hydrogels*.The Royal Society of Chemistry,Vol.5, p.59745–59757, 2015.
16. X. Qiu, S. Hu. *"Smart" materials based on cellulose: a review of the preparations, properties, and applications*. Materials,Vol.6,p.738– 781,2013.
17. S. Barkhordari, M. Yadollahi. *Carboxymethyl cellulose capsulated layered double hydroxides/drug nanohybrids for Cephalexin oral delivery*. Apply Clay Science, Vol.121-122, p.77–85, 2016.
18. M. Yadollahi, H. Namazi, M. Aghazadeh. *Antibacterial carboxymethyl cellulose/Ag nanocomposite hydrogels crosslinked with layered double hydroxides*. International Journal of Biological Macromolecules,Vol.79, p.269–77, 2015.
19. I. Gholamali *Stimuli-responsive polysaccharide hydrogels for biomedical applications: a review.* Regenerative Engineering and Translational Medicine, p.1- 24, 2019.
20. S. Farhoudian, M. Yadollahi, H. Namazi. *Facile synthesis of antibacterial chitosan/CuO bio-nanocompositehydrogel beads*. International Journal of Biological Macromolecules.Vol.82, p.837–43, 2016 .
21. M. Rasoulzadehzali, H. Namazi. *Facile preparation of antibacterial chitosan/graphene oxide-Ag bio-nanocomposite hydrogel beads for controlled release of doxorubicin*. International Journal of Biological Macromolecules, Vol.116, p.54–63, 2018.
22. A. Ali, S. Ahmed. A *review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery*. . International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 109 p.273–286, 2018.
23. H. Hamedi, S. Moradi, SM. Hudson, AE. Tonelli. *Chitosan based hydrogels and their applications for drug delivery in wound dressings: a review*. Carbohydrat Polymer,Vol.199,p.445–460, 2019.
24. MT. Khorasani, A. Joorabloo, A. Moghaddam, H. Shamsi, MZ. Mansoori. *Incorporation of ZnO nanoparticles into heparinised polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels for wound dressing application*. International Journal of Biological Macromolecules,Vol.114, p.1203–1215, 2018.
25. R. Riva, H. Ragelle, A. Rieux, N. Duhem, C. Jerome, V. Preat. *Chitosan and chitosan derivatives in drug delivery and tissue engineering*. Adv Polymer Science,Vol.244,p.19–44,2011.
26. N. Morin-Crini, NE. Lichtfouse, G. Torri, G. Crini. *Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry*. Environment Chemistry Letter,Vol.17,p.1667–92, 2019.
27. I. Gholamali, M. Asnaashariisfahani, E. Alipour. *pH-sensitive nanocomposite hydrogels based on carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol)/zno nanoparticle with drug delivery properties.* Polymer science and engineering,Vol.62, p.502–514, 2020.
28. I. Gholamali, E. Alipour. *Carboxymethyl chitosan/starch/CuO nanocomposite hydrogels for controlled release of amoxicillin*. Regenerative Engineering and Translational Medicine,Vol.6, p.398–406, 2020.
29. F. Wahid, HS. Wang, YS. Lu, C. Zhong, LQ. Chu. *Preparation, characterization and antibacterial applications of carboxymethyl chitosan/CuO nanocomposite hydrogels*. International Journal of Biological Macromolecules.Vol.101, p.690–695, 2017.
30. J. Shao, Z. Zhang, S. Zhao, S. Wang, Z. Guo, H. Xie, et al. *Selfhealing hydrogel of poly (vinyl alcohol)/agarose with robust mechanical property.* Starch,Vol.71(5-6), 2019.
31. L. Zhou, B. He, F. Zhang. *Facile one-pot synthesis of iron oxide nanoparticles cross-linked magnetic poly (vinyl alcohol) gel beads for drug delivery*. ACS Apply Material Interfaces,Vol.4,p.192–199, 2012.
32. RN. Oliveira, R. Rouze, B. Quilty, GG. Alves. *Mechanical properties and in vitro characterization of polyvinyl alcohol nano-silver hydrogel wound dressings.* Interface Focus,Vol.4, 2014.

33. Y. Ahmadian, A. Bakravi, H. Hashemi, H. Namazi. *Synthesis of polyvinyl alcohol/CuO nanocomposite hydrogel and its application as drug delivery agent*. Polymer Bulletin,Vol.76, p.1967–1983, 2019.
34. A. Kumar, SS. Han. *PVA-based hydrogels for tissue engineering: a review*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterial, Vol.66, p.159–82, 2016.
35. H. Ghasemzadeh, F. Ghanaat. *Antimicrobial alginate/PVA silver nanocomposite hydrogel, synthesis and characterization.* Journal of Polymer Research, Vol.21,p.355, 2014.
36. K. Swaroop, S. Francis, HM. Somashekarappa. *Gamma irradiation synthesis of Ag/PVA hydrogels and its antibacterial activity.* Material Today Proceeding,Vol.3, p.1792–1798, 2016.
37. AA. Dsouza, R. Shegokar. *Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications.* Expert Opinion on Drug Delivery , Vol.13, p.1257–1275 , 2016.
38. A. Revzin, RJ. Russell, VK. Yadavalli, WG. Koh, C. Deister, DD. Hile. *Fabrication of poly (ethylene glycol) hydrogel microstructures using photolithography*. Langmuir,Vol.17, p.5440–5447, 2001.
39. H. Pohlit, I. Bellinghausen, M. Schömer, B. Heydenreich, J. Saloga, H. Frey. *Biodegradable pH-sensitive poly (ethylene glycol) nanocarriers for allergen encapsulation and controlled release*. Biomacromolecule.Vol.16, p.3103–3111, 2015.
40. S. Rafieian, H. Mirzadeh, H. Mahdavi, ME. Masoumi. *A review on nanocomposite hydrogels and their biomedical applications*. Science Engineering Composite Materials.Vol.26, p.1–21, 2019.
41. G. Sharma, B. Thakur, M. Naushad, A. Kumar, FJ. Stadler, SM. Alfadul. *Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection*. Environment Chemistry Letters. Vol.16, p.113–146, 2018.
42. P. Schexnailder, G. Schmidt. *Nanocomposite polymer hydrogels*. Colloid Polymer Science.Vol.287, p.1–11, 2009.
43. I. Gholamali, SN. Hosseini, E. Alipour, M. Yadollahi. *Preparation and characterization of oxidized starch/CuO nanocomposite hydrogels applicable in a drug delivery system.* Starch.Vol.71(3-4), 2019.
44. R. Rakhshaei, H. Namazi. *A potential bioactive wound dressing based on carboxymethyl cellulose/ ZnO impregnated MCM-41 nanocomposite hydrogel*. Material Science Engineering C.Vol.73, p.456–464, 2017.
45. MT. Khorasani, A. Joorabloo, A. Moghaddam, H. Shamsi, MZ. Mansoori. *Incorporation of ZnO nanoparticles into heparinised polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels for wound dressing application.* International Journal of Biological Macromolecules. Vol.114, p.1203–1215, 2018.
46. F. Song, X. Li, Q. Wang, L. Liao, C. Zhang. *Nanocomposite hydrogels and their applications in drug delivery and tissue engineering.* Journal of Biomedical Nanotechnology,Vol.11, p.40–52, 2015.
47. M. Yadollahi, I. Gholamali, H. Namazi, M. Aghazadeh. *Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethyl cellulose/ZnO nanocomposite hydrogels.* International Journal of Biological Macromolecules. Vol.74, p.136–141, 2015.
48. M. Yadollahi, I. Gholamali, H. Namazi, M. Aghazadeh. *Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethylcellulose/CuO bio-nanocomposite hydrogels*. International Journal of Biological Macromolecules.Vol.73, p.109–114, 2014.
49. G. Sharma, B. Thakur, M. Naushad, A. Kumar, FJ. Stadler, SM. Alfadul. *Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection*. Environment Chemistry Letters. Vol.16, p.113–146, 2018.
50. CK. Nguyen, NQ. Tran, TP. Nguyen, DH. Nguyen. *Biocompatible nanomaterials based on dendrimers, hydrogels and hydrogel nanocomposites for use in biomedicine. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*.Vol.8, p.1–10, 2017.
51. D. Huang, D. Wu. *Biodegradable dendrimers for drug delivery.* Material Science Engineering C. Vol.90, p.713–727, 2018.
52. B. Lin, H. Su, R. Jin, D. Li, C. Wu, X. Jiang. *Multifunctional dextran micelles as drug delivery carriers and magnetic resonance imaging probes*. Science Bulletin.Vol.60, p.1272–1280, 2015.
53. Z . Gao, AN. Lukyanov, A. Singhal, VP. Torchilin. *Diacyl lipid polymer micelles as nanocarriers for poorly soluble anticancer drugs.* Nano Letters.Vol.2(9), p.979–982, 2002.

54. AS. Mikhail, C. Allen. *Block copolymer micelles for delivery of cancer therapy: transport at the whole body, tissue and cellular levels.* J Controlled Release.Vol.138, p.214–23, 2009.
55. G. Cevc. *Lipid vesicles and other colloids as drug carriers on the skin.*Advanced Drug Delivery Reviews.Vol.56, p.675–711, 2004.
56. H. Xia, Y. Cheng, Y. Xu, Z. Cheng. *Retinoic acid liposome-hydrogel: preparation, penetration through mouse skin and induction of F9 mouse teratocarcinoma stem cells differentiation*. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**.Vol.51, p.541–549, 2015.
57. S. Thirumaleshwar, PK. Kulkarni, DV. Gowda. *Liposomal hydrogels: a novel drug delivery system for wound dressing*. Current Drug Therapy. Vol.7,p.212–218, 2012.
58. S.M. Məmmədova, C.E.Guliyeva, D.B.Taghiyev, N.A.Zeynalov, K.C.Hasanova. *Polivinilpirrolidon Əsaslı Hidrogelin Alınması və Onun Doksorubisin Antibiotiki ilə Müxtəlif Mühitlərdə Sorbsiyasinin Öyrənilməsi*. Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology. Vol. 5, No 1, p. 3-14, 2021.
59. S.M. Məmmədova, D.B.Tağıyev, N.A.Zeynalov. *Polivinilpirrolidon Əsaslı Hidrogellərin Şişmə Dərəcəsinin Təyini və Doksorubisin Antibiotiki ilə Sorbsiya Dərəcəsi və Sorbsiya Tutumunun Öyrənilməsi*. AMEA, Gənc Tədqiqatçı Jurnalı. Vol.7, № 2, p. 72-80, 2021.
60. NN. Mahmoud, S. Hikmat, D. Abu Ghith, M. Hajeer, L. Hamadneh, D. Qattan. *Gold nanoparticles loaded into polymeric hydrogel for wound healing in rats: Effect of nanoparticles' shape and surface modification.* The International Journal of Pharmaceutics.Vol.563, p.174–186, 2019.
61. F. Zhao, D. Yao, R. Guo, L. Deng, A. Dong, J. Zhang. *Composites of Polymer Hydrogels and Nanoparticulate Systems for Biomedical and Pharmaceutical Applications.* Nanomaterials. Vol.5(4), p.2054– 2130, 2015.
62. X. Lin, X. Han, J. Wang. *In situ synthesis of easily separable Au nanoparticles catalysts based on cellulose hydrogels.* Polymer J. Vol.50, p.495–501, 2018.
63. G. Chitra, DS. Franklin, S. Sudarsan, M. Sakthivel, S. Guhanathan. *Noncytotoxic silver and gold nanocomposite hydrogels with enhanced antibacterial and wound healing applications*. Polymer Engineering Science.Vol.58, p.2133–2142, 2018.
64. D. Lee, DN. Heo, HR. Nah, SJ. Lee, WK. Ko, JS. Lee. *Injectable hydrogel composite containing modified gold nanoparticles: implication in bone tissue regeneration.* International Journal of Nanomedicine.Vol.13, p.7019–7031, 2018.
65. J. Yu, W. Ha, J. Sun, Y. Shi. *Supramolecular Hybrid Hydrogel Based on Host-Guest Interaction and Its Application in Drug Delivery.* ACS Apply Materials Interfaces. Vol.6, p.19544–19551, 2014.
66. R. Chen, Q. Chen, D. Huo, Y. Ding, Y. Hu, X. Jiang. *In situ formation of chitosan-gold hybrid hydrogel and its application for drug delivery.* Colloid Surface.Vol.97, p.132–137, 2012 .
67. T. Li, M. Zhang, J. Wang, T. Wang, Y. Yao, X. Zhang. *Thermosensitive Hydrogel Co-loaded with Gold Nanoparticles and Doxorubicin for Effective Chemoradiotherapy*. American Association of Pharmaceutical Scientists. Vol.18, p.146–155, 2016.
68. A. Chandra Babu, MN. Prabhakar, A. Suresh Babu, B. Mallikarjuna, MCS. Subha, RK. Chowdoji. *Development and characterization of semi-IPN silver nanocomposite hydrogels for antibacterial applications*. International Journal of Carbohydrat Chemistry.Vol.2013, p.1–8, 2013.
69. J. Liu, DA. Sonshine, S. Shervani, RH. Hurt. *Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces.* American Chemical Society Nano. Vol.4(11), p.6903–6913, 2010.
70. GR. Bardajee, Z. Hooshyar, H. Rezanezhad. *A novel and green biomaterial based silver nanocomposite hydrogel: Synthesis, characterization and antibacterial effect.* J Inorganic Biochemistry.Vol.117, p.367–73, 2012.
71. S. Basu, HS. Samanta, J. Ganguly. *Green synthesis and swelling behavior of Ag-nanocomposite semi-IPN hydrogels and their drug delivery using Dolichos biflorus Linn*. Soft Materials.Vol.16, p.7–19, 2018.
72. L. Rizzello, PP. Pompa. *Nanosilver-based antibacterial drugs and devices: mechanisms, methodological drawbacks, and guidelines*. Chemical Society Reviews.Vol.43, p.1501–1518, 2014.
73. B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xi. *Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. Chemistry—A European Journal*.Vol.11, p.454-463, 2005.

74. J . Tian, KK. Wong, CM. Ho, CN. Lok, WY. Yu, CM. Che, JF. Chiu, PK. Tam. *Topical delivery of silver nanoparticles promotes wound healing.* ChemMedChem Journal.Vol.2, p.129–136, 2007.

75. FF. Larese, F. D'Agostin, M. Crosera, G. Adami, N. Renzi, M. Bovenzi, G. Maina. *Human skin penetration of silver nanoparticles through intact and damaged skin.* Toxicology. Vol.255, p.33–37, 2009.

76. P. Filipe, JN. Silva, R. Silva, JL. Cirne de Castro, GM. Marques, LC. Alves, R. Santus, T. Pinheiro. *Stratum corneum is an effective barrier to TiO2 and ZnO nanoparticle percutaneous absorption.* Skin Pharmacology Physiology. Vol.22, p.266–275, 2009.

77. E. Locatelli, M. Naddaka, C. Uboldi, G. Loudos, E. Fragogeorgi, V. Molinari, A. Pucci, T. Tsotakos, D. Psimadas, J. Ponti. *Targeted delivery of silver nanoparticles and alisertib: in vitro and in vivo synergistic effect against glioblastoma*. Nanomedicine (London). Vol.9, p.839–849, 2014.

78. H. Ding, KT. Yong, I. Roy, R. Hu, F. Wu, L. Zhao, WC. Law, W. Zhao, W. Ji, L. Liu. *Bioconjugated PLGA-4-arm-PEG branched polymeric nanoparticles as novel tumor targeting carriers*. Nanotechnology.Vol.22, 2011.

UDC 544.72

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF Fe (III) IONS BY POLYMER ADSORBENT: ADSORPTION ISOTHERMS AND KINETICS

EYYUBOVA E.J.
Baku State University, Az 1148, Z.Khalilov str., 23
e-mail:esmira024@yahoo.com

ABSTRACT

In this article we investigated the adsorption behavior of sorbent based on maleic anhydride styrene copolymer and 4-aminobenzenesulphonamide (S) over Fe(III) ions. Sorption process depends on various factors, such as optimal pH, ionic strength, contact time, initial metal ion concentration, which were investigated during this work. Results of investigation show that maximum sorption capacity is observed at pH = 5 and takes value 191.28 mg/g. Obtained sorbent was tested for determination of micro quantities of Fe(III) ions in strawberries.

Keywords: Adsorption, Fe (III), polymer adsorbent, 4-aminobenzenesulphonamide.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Fe(III) ПОЛИМЕРНЫМ АДСОРБЕНТОМ: ИЗОТЕРМЫ И КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

РЕЗЮМЕ

В данной статье исследовано адсорбционное поведение сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида стирола и 4-аминобензолсульфонамида (S) по ионам Fe(III). Процесс сорбции зависит от различных факторов, таких как оптимальный pH, ионная сила, время контакта, начальная концентрация ионов металлов, которые были исследованы в ходе данной работы. Результаты исследований показывают, что максимальная сорбционная емкость наблюдается при pH = 5 и принимает значение 191,28 мг/г. Полученный сорбент был испытан для определения микроколичеств ионов Fe(III) в клубнике.

Ключевые слова: Адсорбция, Fe (III), полимерный адсорбент, 4-аминобензолсульфонамид.

Fe (III) İONLARININ POLİMER ADSORBENT İLƏ ADSORBSİYASININ TƏDQİQİ: ADSORPSİYA İZOTERMLƏRI VƏ KİNETİKASI

XÜLASƏ

Bu məqalədə malein anhidrid stirol sopolimeri və 4-aminobenzolsulfanilamid (S) əsasında sorbentin Fe(III) ionları üzərində adsorbsiya davranışını araşdırdıq. Sorbsiya prosesi bu iş zamanı tədqiq edilmiş optimal pH, ion gücü, təmas müddəti, metal ionlarının ilkin konsentrasiyası kimi müxtəlif amillərdən asılıdır. Tədqiqatın nəticələri göstərir ki, maksimum sorbsiya qabiliyyəti pH = 5-də müşahidə olunur və 191,28 mq/q dəyər alır. Alınmış sorbent çiyələklərdə Fe(III) ionlarının mikro miqdarının təyini üçün sınaqdan keçirilmişdir.

Açar sözlər: Sorbsiya, Fe (III), polimer sorbent, 4-aminbenzolsulfonamid.

Introduction

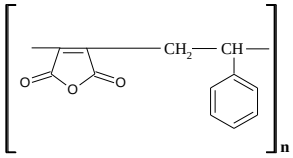
Among contaminants of ecological objects iron takes an important place. İt is found in different objects of natural and industrial type. The presence of ferric ions in water samples creates specific taste. It shows this taste even at low concentrations. If concentration of Fe(III) ions is higher than 1 mg/l, the water is colored to brown. İncrease of industrial production, leads to the growth of natural water contamination increases ingenerated wastewater. Wastewaters are among the most important pollutants. It leads to various physicochemical changes in the structure of water, so that they become unwanted for household use. Wastewater are mainly contamined by heavy metal ions. The toxicity of iron can cause different problems, such as anorexia, oligura, diarrhea and etc. [4,5].

In this manuscript we studied the adsorption process of Fe (III) ions copolymer of styrene with maleic anhydride and 4-aminobenzenesulphoamide [2,6-12]. During investigations we learn influence of different factors on adsorption, mainly pH, time, ionic strength, initial concentration of the metal ion. Desorption process was investigated and the optimum eluent found. This adsorbent was applied for detecting of microamounts of Fe(III) ions in strawberries.

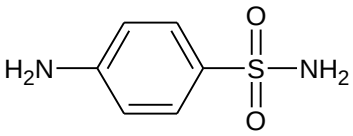
Experimental part

Reagents and solutions. 10^{-2} mol·L^{-1} Fe (III) ions solutions were used for carrying out of sorption experiments. Concentrations of ferric (III) ions in the state of equilibrium were found by 2,2` - ([1,1`-biphenyl] -4,4`-diilbis(diazen-2,1-diyl)bis(benzene-1,3,5-triol) $C_{18}H_{18}O_6N_4$ (R) as a reagent [3]. Absorption measurements were carried out on KFK-2 at pH = 5 and λ = 490 nm.

Solutions of CH_3COOH and $NH_3 \cdot H_2O$ were applied for buffer solutions preparation. The effect of ionic strength on the sorption capacity was studied by applying of 2 mol·L^{-1} of KCl solution. Desorption studies were learned by using of 2 mol·L^{-1} KOH solution. Sorbent was synthesized on the basis of maleic anhydride styrene copolymer and 4-aminobenzenesulphonamide.

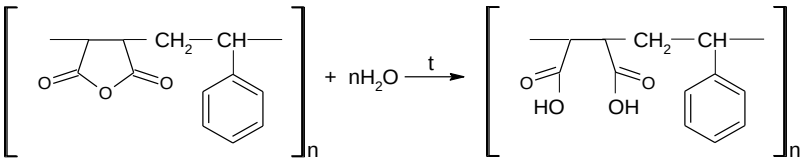


Scheme 1. Molecular structure of a copolymer of styrene with maleic anhydride

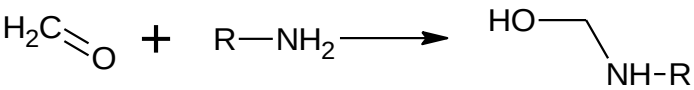


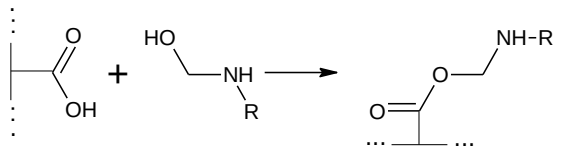
Scheme 2. Molecular structure of 4-aminobenzenesulphonamide

Adsorbent synthesis. Sorbent synthesis reaction is conducted by the technique [1] using maleic anhydride styrene copolymer and 4-aminobenzenesulphonamide. To make a synthesis 3 g of polymer and weight amount of 4-aminobenzenesulphonamide were added to the round bottom flask. Reaction is hold with the participation of formalin. Reaction takes place at 60-70°C of temperature, for about 30-40 minutes. Procedure involves the corresponding reactions:



Considering that the process occurs aqueous solution, the polymeric anhydride groups go through hydrolysis.





Scheme 3.The mechanism of the sorption process

As a result of overall effect of formaldehyde and amine groups in unstable complex is formed. Carbonylamine cooperates with the carboxyl groups of the macromolecule, so that amine is involved into the macromolecule.

The final adsorbent is put through a filter paper, washed, dried, ground and used for further experiments.

Preconcentration. Adsorption studies were conducted at room temperature. For each procedures, 2 ml of ferric ion solutions were transferred to 50 ml conical flasks. Afterwards 30 mg of adsorbent and pH are added into the same flasks. To monitor pH of the solutions pH meter Ionomer-130 was used. Mixtures were hold for 24 hours. Then we put solutions through filter paper and separated liquid phase from solid phase.

For further experiments 1 ml of aliquot was taken, diluted with pH 5, and 2,2` - ([1,1`-biphenyl]-4,4`-diilbis(diazen-2,1-diyl)bis(benzene-1,3,5-triol) $C_{18}H_{18}O_6N_4$ (R) was used for determinations of final concentrations on KFK-2 at λ=490 nm.

Sorption degree and sorption capacity were calculated by the formulas below:

$$R, \% = \frac{C_0 - C_e}{C_e} x100, \qquad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \qquad (2)$$

where C_0 is the initial concentration of the metal ion (mol·L^{-1}), C_e is the equilibrium concentration of the metal ion (mol·L^{-1}), V is the volume of the solution (L), and m is the sorbent mass (mg).

The desorption process. Desorption properties are very important for adsorption studies. In order to learn desorption abilities of sorbent over the used metal ion different inorganic acids were used: HNO_3, HCl, H_2SO_4 and CH_3COOH. For desorption studies, 30 mg of sorbent were transferred into 4 flasks, 2 ml of Fe (III) solution and 18 ml of pH 5.0 were added and left for 24 hours. Aterwards, the solid phase was separated from the liquid by filtration. Then 20 ml of 0.5 mol·L^{-1} solutions of HNO_3, HCl, H_2SO_4 and CH_3COOH acids were added to each flask.

Each flask was tightly closed and left for 24 hours. After a day absorbance of solutions were measured on KFK-2 [5].

Equipment. Absorbtion measurements were held on KFK-2 in a cuvette with l = 1 cm. pH values were controlled on pH meter Ionomer I-130. The IR spectrum was obtained on a Varian 3600 Fourier spectrometer was used for obtaining of results Infra Red spectrum.

Results and discussions

Adsorbent structure. IR spectroscopy results are given in Figure 1:

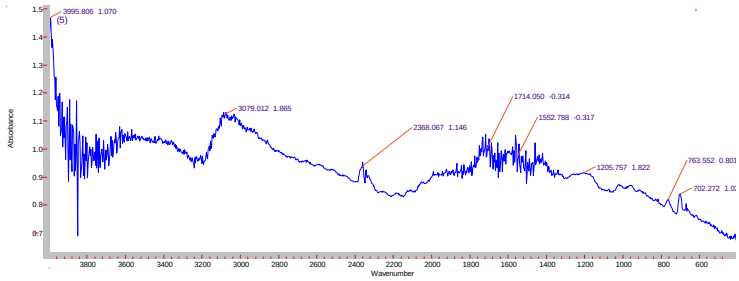


Fig.1. IR spectra of sorbent

Fig.1 shows that sorbent consist of the following functional groups. In the range 3600-3100 cm^{-1} valence vibrations of the –OH group in the composition of carboxyl group, valence vibrations of the –NH group (3400-3200 cm^{-1}) are observed. In the range 1770-1740 cm^{-1} valence vibrations of the –C=O group in the carboxyl groups, absorption bands at frequencies 1580-1560 cm^{-1}, which corresponds to C–N valence oscillations and N–H deformation oscillations are seen. At 1610-1520 cm^{-1} valence oscillations in the benzene ring and deformation oscillations in the benzene ring at 715-690 cm^{-1} are observed.

Influence of pH. pH studies were conducted by addition of 30 mg sorbent, 2 ml of ferric (III) ion solution and 18 ml of an appropriate pH of 1 to 5. Resulting complex was stored for 24 hours.

After 24 hours, we separated solid phase from liquid and measured absorbances on solutions at KFK-2. It was found that the highest sorption capacity is set to be at a pH=5.0. Since tht sorption experiments were proceeded at pH value 5.0 (Figure 2):

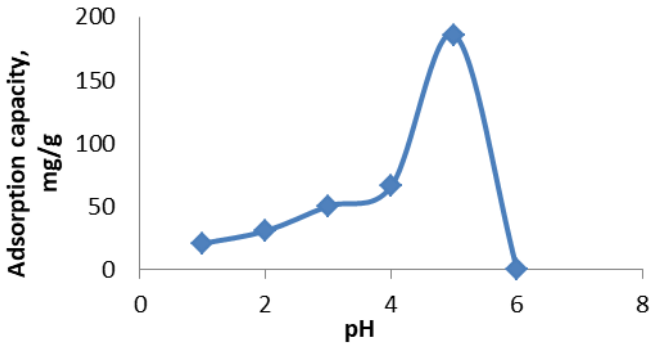


Fig. 2. Influence of pH on sorption

$m_{adsorb.}$=30 mg, $V_{gen.}$=20 ml, $C_{Me}=10^{-2}$ mol·L^{-1}

The influence of time on sorption process. The impact of time on sorption capacity is given in Figure 3. To conduct this experiment, time was changed between 0 up to 270 minutes. We measured the absorbances of solutions within the certain time intervals at KFK-2 and λ = 490 nm.

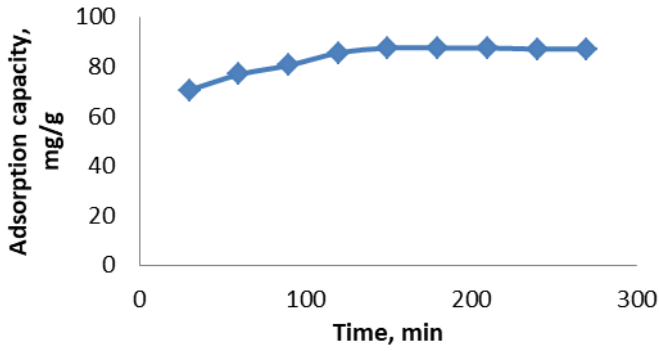


Fig. 3.Influence of time on sorption

$m_{adsorb.}$=30 mg, $V_{gen.}$=20 ml, C_{Me}=10^{-2} mol·L^{-1}

Figure 3 shows that between 0 to 120 minutes, sorption degree gradually increases, and from 150 minutes remains constant. This means the approaching of complete sorption equilibrium.

Influence of ionic strength on the sorption capacity. The effect of potassium and chlorine ions on sorption process were studied For ionic strength experiments KCl solution was used.

It was established that between μ = 0.2-1.4 mol·L^{-1}, the presence of K^+ and Cl^- ions has a invisible effect on sorption and practically does not affect the sorption capacity.

Influence of Fe (III) ions on the adsorption capacity. 0.2·10^{-3} mol·L^{-1}-8·10^{-3} mol·L^{-1} of ferric ions solutions were used for this purpose. For that 30 mg of sorbent and counted volumes of iron (III) solutions and pH 5.0 were added. After 150 minutes, the absorbances were measured at KFK-2 at pH 5.0 at λ = 490 nm. The results are illustrated in Figure 4 and Table 1.

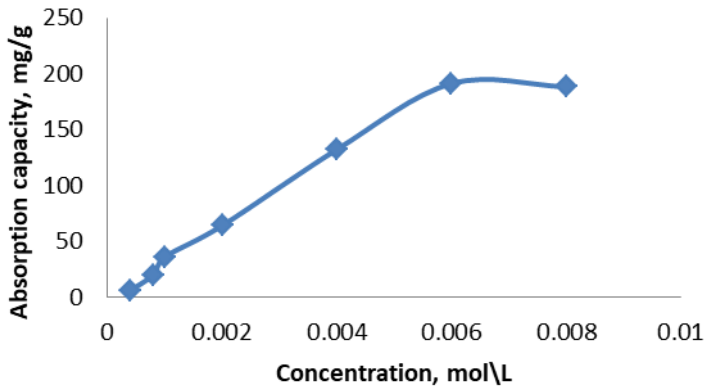


Fig.4. Influence of initial metal ion concentration on the sorption

$m_{adsorb.}$=30 mg, $V_{gen.}$=20 ml, C_{Me}=10^{-2} mol·L^{-1}

Maximum sorption capacity is achieved at concentration of Fe (III) equal to 8.0·10^{-3} mol·L^{-1}.

Table 1. Sorption degree of Fe (III) ions by a synthesized sorbent

C_{Me}, $x \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$	0,2	0,4	0,8	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
R, %	44	55	69	75	82	85	91	89

The desorption studies. Desorption experiments were carried out in the presence of inorganic acids, such as HNO_3, HCl, H_2SO_4 and CH_3COOH acids. It is found that 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ solution of HNO_3 exhibits the greatest desorption ability.

Application of adsorbent for determination of Fe(III) in strawberries. For that purpose 250 g of strawberries were weighed and dried at drying cabinet at 250-300 ^{0}C and then ignited in muffle furnace for about 2.5 hours at the 600-700 ^{0}C temperature. Resulting mass was dissolved in 15 mL HCl and 5.0 mL HNO_3 by heating and processed by 5.0 mL HCl three times until complete expulsion of nitric oxides. Afterwards resulting mixture was evaporated till 4-5 mL left and dissolved with distilled water. Undissolved part was separated by putting through filter paper. Then filtrate was passed into 100 mL flask and diluted till mark with distilled water. Resulting solution was passed through the microcolumn filled with adsorbent with 1.0 mL/min of speed. Fe(III) ions absorbed by adsorbent in microcolumn was desorbed by 1.5 M HNO_3 solution. Then eluent is passed into 25 mL flask. 2.5 mL of R is added into flask and diluted till mark with pH 5. Absorbances of the resulting solutions were measured at λ=490 nm on KFK-2, l=1 cm on the background of R. The amount of Fe(III) ions in strawberries were calculated on the basis of previously built calibration curve. Results were compared with AAS and are given in the Table 2.

Table 2. Determination of Fe(III) amount in strawberries by the synthesized adsorbent (n=5, P=0.05).

Analized object	Adsorbent	Reagent	$\bar{X} \pm \frac{t_{p.f.} \cdot S}{\sqrt{n}}, \%$	S_r
Strawberries	S	R	$(0.869 \pm 0.025) \cdot 10^{-3}$	0.024
		AAS	$(0.873 \pm 0.045) \cdot 10^{-3}$	0.039

Conclusion

The results of the investigations are quite high and the maximum sorption capacity of the sorbent is 191.28 mg/g. Adsorbent was applied for determination of ferric (III) ions in strawberries samples and obtained results results are of high accuracy. It means the possibility of using of corresponding sorbent for extracting Fe (III) ions from various natural and industrial objects.

REFERENCES

1. O.N.Akbarov, E.O. Akbarov.*Workshop on High-MolekularChemistry*.Baku,231 p., 2002 (Russian)
2. A.F. Alieva, E.J.Eyyubova, F.E. Huseynov, N.T. Shamilov, F.M.Chiragov.*Adsorption study of some sorbents based on maleic anhydride styrene copolymer and sulfodimezineand triazine as linkable amines,*Jomard Publishing, New materials, compounds and applications, Vol.1, No. 1, 27-35, 2017
3. M.I. Bulatov, I.P. Kalikin.*Practical Book on Photometric and Spectrometric Methods of Analysis.* L. Chemistry,407 p., 1972 (Russian)
4. D. Jun, F.L.Ren, Ch.Y. Tao.*Adsorption Behavior of Fe(II) and Fe(III) Ions on Thiourea Cross-Linked Chitosan with Fe(III) as Template,*Molecules,Vol.17, p.4388-4399, 2012
5. M.H.Kh. Mostafa, K.Z. Al-Wakeel ,S.S.Abd El Rehim, H. Abd El Monem. *Adsorption of Fe(III) from Aqueous Medium onto Glycine-Modified Chitosan Resin: Equilibrium and Kinetic Studies, Journal of Dispersion Science and Technology, Vol.35, No.12, p.*1691-1698, 2014
6. N.A. Oztaş, A. Karabakan, Ö.Topal. *Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples.*Microporous and Mesoporous Materials, Vol.111, No.1, p.200-205, 2008
7. A.R.F.I. Purnaratrie.*Comparative Adsorption of Fe(II) and Cd(II) Ions on GlutaraldehydeCrosslinkedChitosancoatedCristobalite,* Oriental Journal of Chemistry, Vol.31, p. 2071-2076, 2015
8. D. Rongdong, H. Yuan,K. Jiangang, W. Zuo,*Adsorption of Fe(III) on smithsonite surfaces and implications for flotation.* Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.8, No.12, p.542-555, 2017
9. S. Shimshek, E.Yılmaz, A. Boztugh. *Amine-modified Maleic Anhydride Containing Terpolymers for the Adsorption of Uranyl ion in Aqueous Solutions*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.298, p.923-930, 2013
10. E.J. Eyyubova, Kh.J. Nagiyev, F.M. Chiragov. *Adsorption study of Fe(III) ions by masc-2-amino-4-nitrophenol*, Azerbaijan Chemical Journal, No. 2, p.26-33, 2020.
11. E.J. Eyyubova, Kh.J. Nagiyev, F.M. Chiragov. *Adsorption of Fe (III) Ions on Maleic Anhydride Styrene Copolymer-N,N'-diphenylguanidine*, Research Journal of Chemistry and Environment, Vol. 23, No.6, 41-51, 2019.
12. E.J. Eyyubova, Kh.J. Nagiyev, F.M. Chiragov. *Adsorption study of Fe (III) on modified adsorbent: adsorption isotherms and kinetics,* Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy, Vol. 22, No 4. pp. 433-441, 2022.

2023. Volume 7, Number 2 ***Pages 178-182***

UOT:546

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННО ЦЕННЫХ КОМПАНЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ОТХОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ РУД

[1]ГУЛИЕВА А.А., [1]ТАГИЕВА Л.Т., [2]РАФИЕВА Х.Л.

[1]Институт Катализа и Неорганической Химии

[2]Бакинский Государственный Университет

aybeniz.quliyeva.72@mail.ru

РЕЗЮМЕ

Сообщается об извлечении некоторых ценных металлов из обогащенных хвостов руд с использованием способов: кучное выщелачивание, диафрагменный электролиз и сорбции. Физико-химическими методами анализа исследовано окисление и изменение поверхностных свойств минералов, входящих в состав хвостов, полученных из руд горно-металлургического комбината. Представлены результаты лабораторных исследований, кучное выщелачивание цветных металлов из этих отходов. Показано, что сернокислотная переработка хвостов, полученных из железных руд, улучшает свойства перколяционных материалов и повышает процентное извлечение цветных металлов в раствор.

Ключевые слова: кучное выщелачивание, текущие хвосты обогащения, перколяционные колонки, орошение.

FİLİZ EMALI TULLANTILARININ TƏRKİBİNDƏ OLAN SƏNAYE ƏHƏMİYYƏTLİ KOMPONENTLƏRİN TƏDQİQİ

XÜLASƏ

Müəssisələrdə filiz emalı zamanı tullantıların miqdarı ildən-ilə artır. Eyni zamanda bu tullantılar təbii şəkildə oksidləşir və suda həll olunduqda zərərli və zəhərli məhlulların əmələ gəlməsi qaçılmazdır. Belə məhlullar həm də ətraf mühiti və ən əsası torpağı çirkləndirir. Təmizlənməyən belə məhlullar da bitki örtüyünün məhvinə səbəb olur.

Zənginləşdirilmiş. tullantılarda olan əlvan metallar filiz emalının iqtisadi və ekoloji göstəricilərini azaldır. Problem Daşkəsən mədən emalı zavodunun tullantılarına da aiddir. Beləliklə, artıq qeyd edildiyi kimi, zavodun ətrafında yaş flotasiya tullantılarının kütləsi 20 milyona çatır, o cümlədən tonlarla Co, Cu, Zn, Mn və s. qiymətli metallar toplanır.

Tədqiqatlar prioritet sahələrdən biri olan dəmir filizinin emalı zamanı əmələ gələn tullantıların kompleks emalı kimi problemlərin həllinə yönəlib. Ona görə də işin elmi və praktiki tərəfləri şübhə doğurmur. Müxtəlif tullantılardan götürülmüş nümunələrdə çoxlu sayda qiymətli metallar aşkar edilib. Tullantıların əsas komponentləri Fe, Al, Ca, Mg və Si sayılır, həmçinin tərkibində az miqdarda Co-27-60 q/t; Cu-432-517 q/t; MnO-0,24-0,71%; Zn-155q/t, As-121q/t rast gəlinir. Tullantılarda aşkar edilən mikro elementlərin kütləvi payı (%) aşağıdakı kimidir: titan - 0,19-0,32; vanadium - 0,012-0,014; qalium - 0,0002-0,0014; molibden - 0,00023-0,00045; sirkonium - 0,0028-0,002; itrium - 0,00027-0,00077; skandium - 0,0013-0,0019; stronsium - 0,0029-0,0043. Nadir və əlvan metalların çıxarılması ən azı ölkə sənayesinin inkişafına töhfə verə bilər.

Texnogen tullantıların və onların qiymətli komponentlərinin həcmi və kəmiyyəti xammalın emalının yeni iqtisadi cəhətdən səmərəli üsulunun tapılması məsələsini qoyur.

Açar sözlər: Topa həllolma, cari zənginləşdirmə tullantıları, süzülmə sütunları, suvarma.

RESEARCH OF INDUSTRIALLY VALUABLE COMPONENTS, CONTAINED IN ORE PROCESSING WASTE

ABSTRACT

The amount of waste from ore processing at enterprises is increasing every year. At the same time, these wastes oxidize naturally, and when dissolved in water, the formation of harmful and toxic solutions is inevitable.

Such solutions also pollute the environment and, most importantly, the soil. Such solutions that are not purified are also lead to the destruction of vegetation.

Non-ferrous metals in enrichment tailings reduce the economic and environmental performance of ore processing. The problem also concerns waste from the Dashkesan mining and processing plant. Thus, as already noted, the mass of wet flotation waste around the plant reaches 20 million, including tons of Co, Cu, Zn, Mn, etc. valuable metals accumulate.

Research is aimed at solving problems such as one of priority areas - comprehensive waste processing, formed during the processing of iron ore. Therefore, there is no doubt about the scientific and practical aspects of the work. A large number of valuable metals were found in samples taken from various wastes. The main components of the waste are Fe, Al, Ca, Mg and Si. Small amount of Co-27-60 g/t; Cu-432-517g/t; MnO-0.24-0.71%; Zn-155g/t, As-121g/t. Trace elements found in waste, the following (mass fraction,%):titanium - 0.19-0.32; vanadium - 0.012-0.014; gallium - 0.0002-0.0014; molybdenum - 0.00023-0.00045; zirconium - 0.0028-0.002; yttrium - 0.00027-0.00077; scandium - 0.0013-0.0019; strontium - 0.0029-0.0043. The extraction of rare and non-ferrous metals can at least contribute to the development of the country's industry.

The volume and quantity of man-made waste and its valuable components raises the question of finding a new economically viable method of processing raw materials.

Key words: heap leaching, current enrichment tailings, percolation columns, irrigation.

ВВЕДЕНИЕ

Количество отходов от переработки руд на предприятиях с каждым годом увеличивается. При этом эти отходы, окисляются естественным путем, и при растворении в воде неизбежно образование вредных и токсичных растворов. Такие растворы также загрязняют окружающую среду и, самое главное, почву. Такие растворы, которые не очищаются, также приводят к уничтожению растительности.

Цветные металлы в хвостах обогащения снижают экономические и экологические показатели переработки руды. Проблема касается и отходов Дашкесанского горно-обогатительного комбината. Таким образом, как уже отмечалось, масса отходов мокрой флотации вокруг завода достигает 20 миллионов, в том числе тонны Co, Cu, Zn, Mn и т. д. ценные металлы накапливаются[1,2].

Исследования направлены на решение таких задач, как одно из приоритетных направлений - комплексная переработка отходов, образующихся при переработке железной руды. Поэтому в научных и практических аспектах работы сомневаться не приходится. Большое количество ценных металлов было обнаружено в пробах, взятых с различных отходов. Основными компонентами отходов являются Fe, Al, Ca, Mg и Si. Небольшое количество Co-27-60 г / т ; Cu-432-517г / т; MnO-0,24-0,71%; Zn-155г / т, As-121 г / т. Микроэлементы, обнаруженные в отходах, следующие (массовая доля,%):

Титан - 0,19-0,32; ванадий - 0,012-0,014; галлий - 0,0002-0,0014; молибден - 0,00023-0,00045; цирконий - 0,0028-0,002; иттриум - 0,00027-0,00077; скандий - 0,0013-0,0019; стронций - 0,0029-0,0043. Добыча редких и цветных металлов может как минимум способствовать развитию промышленности страны[5,6].

Объем и количество техногенных отходов, их ценных компонентов ставит вопрос о поиске нового экономически жизнеспособного метода переработки сырья.

Материалы и методы

Лабораторные исследования рудных отходов простым и недорогим способом кучной и подъземной выщелачивание проводили на перколяционных колонках высотой 25 см и диаметром 4-5 см. Отходы известного веса (0,3-0,5 кг) загружался в колонки и замачивался раствором серной кислоты (0,1-2N) различной концентрации в капельном режиме орошения. В ходе экспериментов наблюдались факторы, влияющие на качество получаемых растворов (плотность промывочного раствора, время, pH, eH и количество ценных компонентов).

Сложный минералогический состав отходов (большинство из которых представляют собой алюмосиликатные соединения) и низкое содержание кобальта, меди, цинка и марганца в такой многокомпонентной системе не позволяют определить фазовый состав этих микроэлементов методом РФА.

Результаты и их обсуждение

Определены металлы, которые экономически целесообразно извлекать из хвостов железной руды: Co, Cu, Zn, Mn; Изучены эффективные параметры и режимы выщелачивания этих металлов из отходов, проведена очистка от мышьяка и железа. Ценных компонентов в растворе и, наконец, получены селективные обогащенные концентраты методами гидролитического осаждения и сорбции. Достоверность результатов подтверждена методами физико-химического анализа. Свойства и индивидуальность первичных, промежуточных и конечных продуктов были изучены с помощью дифракции рентгеновских лучей[3,4].

Минералогический анализ отходов: гематит (Fe_2O_3) - 5,6%; кварц (SiO_2) - 13,3%; пирит (FeS_2)-1,5%; кальцит ($CaCO_3$) - 12,8%; доломит ($CaMg\ CO_3$) - 3,0%; манганокальцит ($(Ca, Mn)\ CO_3$) - 2,0%; каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) - 12,2%; клинохлор ($(Mg, Fe^{2+})_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$) - 9,3%; андрадит $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ - 40,3%; показал, что он состоит из минералов.

На рисунке 1 рентгенофазовый анализ образцов выявил несколько микроэлементов.

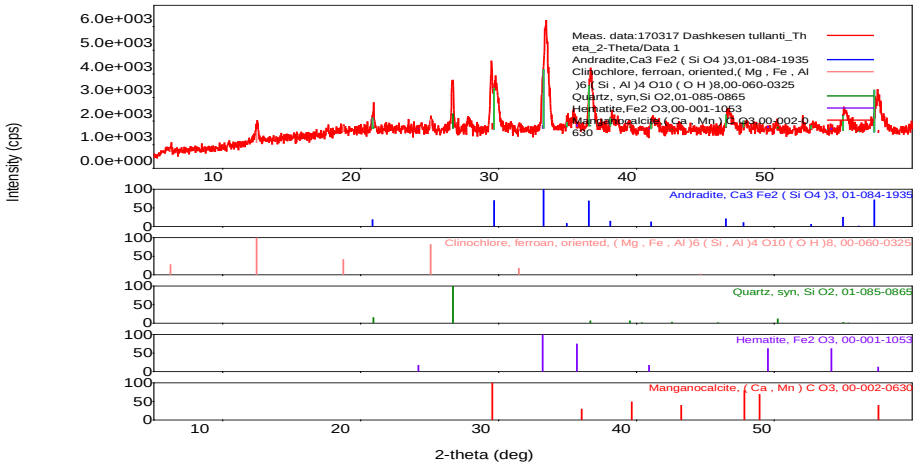


Рис. 1 Рентгенофазовый анализ сухих отходов в северной части пляжной зоны.

В таблице 1 показаны микроэлементы, обнаруженные в пробах, взятых с разных участков[8].

Таблица 1. Микроэлементы, обнаруженные в образцах, взятых из разных областей

Микроэлементы	Массовая доля элементов в отходах,%			
	I область	II область	III область	IV область
Титан	0.32	0.19	0.29	0.25
Хром	0.0055	0.0069	0.0082	0.007
Марганец	0.037	0.04	0.04	0.24 (MnO)
Ванадий	0.014	0.013	0.012	0.013
Медь	0.047	0.044	0.047	0.043
Цинк	0.087	0.067	0.093	0.015
Свинец	0.0036	0.0021	0.007	0.006
Кобальт	0.0017	0.0018	0.0023	0.086
Никель	0.0018	0.0019	0.0041	0.0008
Галлий	0.0011	0.0014	0.00012	0.0002
Барий	0.041	0.031	0.024	0.035
Молибден	0.00045	0.00023	0.00035	0.00031
Цирконий	0.020	0.014	0.014	0.0028
Иттрий	0.00044	0.00065	0.00077	0.00027
Скандий	0.0013	0.0019	0.0013	0.0017
Стронций	0.0035	0.0043	0.0029	0.0040

Основная задача наших исследований - химическое разделение промышленно важных металлов: кобальта, меди, цинка и марганца от отходов. Вся эта информация свидетельствует о том, что кобальт, медь, цинк и марганец могут быть переведены из отходов очистных сооружений в раствор путем комплексной промывки, а соответствующие концентраты могут быть получены из раствора с использованием методов гидролитического осаждения или адсорбции. В последние годы в горнодобывающей промышленности предпочтение отдается технологии кучной добычи для переработки бедной руды и отходов[7]. Все аспекты данной темы проанализированы и изучены в большом количестве литературных источников. На основании анализа источников определены цели и задачи исследования. Исследование проводилось современными методами.

Необходимую для выщелачивания отходов серную кислоту получали в индивидуально подготовленной диафрагменной электродиализной установке с проточной частью. Технология переработки отходов проста по составу, сложна по извлекаемым металлам, а используемые при переработке реагенты широко доступны и дешевы.

Впервые определены закономерности отмывки металлов (Co, Cu, Zn, Mn) во влажных отходах переработки железной руды раствором серной кислоты. В зависимости от pH при комнатной температуре определены кинетические параметры перехода компонентов в раствор и селективное осаждение металлов в растворе.

Изучены физико-химический анализ окисления поверхностных минералов твердой серной кислотой и изменения свойств поверхности, и был сделан вывод, что сернокислая эрозия увеличивает выход цветных металлов в растворе за счет увеличения свойств утечки минералов в материале.

В связи с высоким потенциалом ценных металлов в Дашкесанских минеральных отходах организация производства будет способствовать хозяйственной деятельности ОАО «Дашкесанский горно-обогатительный комбинат», в какой-то мере обеспечит соответствующие потребности промышленности страны в металле, позволит использовать экологически чистые отходы и рекультивация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Diena, M.B. Heap leaching: Modelling and forecasting using CFD technology M.B.Diena, J.Gebhard, N.Croft [et. al] // Minerals, – 2018. 8 (1), – p. 9-14.
2. Weene, L.M. Optimal pH for heap leaching of low-grade copper-cobalt-iron ores / L.M.Weene, J.Kawala // Journal of the Polish Mineral Engineering Society, – 2014. – p. 83-88.
3. Новокшанова, В.Н. Исследование кучного выщелачивания меди из руды Волковского месторождения / В.Н.Новокшанова, А.В.Лебедь, Е.А.Васильев [и др.] // Цветные металлы, – Москва: – 2013. № 8, – с. 28-34.
4. Кашуба, С.Г. Кучное выщелачивания в российской практике-обзор опыта и анализ преспектив / С.Г.Кашуба, М.И.Лесков // Золото и технологии, – Москва: – 2014. № 1 (23), – с. 10-14.
5. Гейдаров, А.А. Исследование перколяционного выщелачивания ценных компонентов из хвостов обогащения Дашкесанского ГОК-а / А.А.Гейдаров, Ч.М.Кашкай, А.А.Гулиева [и др.] // Химические Проблемы, – Баку: – 2016. № 1 (14), – с. 17-26.
6. Haydarov, A.A. Recovery of precious metals from Dashkesan mineral tailinqs by combined methods / A.A.Haydarov, Ch.M.Kashkay, A.A.Guliyeva [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, – Baku: – 2016. 3, – p. 121-130.
7. Халезов, Б.Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд / Автореферат диссертации, доктора технических наук) / – Екатеринбург, 2008. – 44 с.
8. Guliyeva, A.A. Study of the surface properties of minerals in the composition of tails of Dashkesan iron ores // Azerbaijan Chemical Journal, № 4, 2019, p.48.

УДК 546.863.24 - 665.24

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ LNB^VTE_3 (ГДЕ LN-HO, B^V-SB, Bİ)

Фуад САДЫГОВ[1], Нармин МАМЕДОВА[1], Теймур ИЛЬЯСЛЫ[1],

Саба МАМЕДОВА[1], Ганира БАЛАКИШИЕВА[2], Карим РАГИМОВ[1]

[1]Бакинский Государственный Университет

[2]Бакинский Инженерный Университет

Баку, Азербайджан

narmin-mammadova91@mail.ru

РЕЗЮМЕ

Впервые синтезированы и охарактеризованы теллуростибниты и висмутиты гольмия. Рентгенографически установлено, что эти соединения являются структурными аналогами $B_2^VTe_3$. Для предварительный механизм образования связей и тройных халькогенидих лантаноидов и высказано предположение о сходстве взаимодействия халькогенидов с d и f - элементами. На основе рентгенофазового анализа установлены условия синтеза тройных соединений и определены кристаллографические параметры обоих соединений, а также установлено, что соединения кристаллизуются в тетрагональных сингониях. Предложена схема химической связи в этих соединениях.

Ключевые слова: лантаноид, халькогенид, полупроводник, сверхпроводник, термоэлектрик, люминесцентный.

SYNTHESIS AND FORMATION OF BONDS IN COMPOUNDS LNB^VTE_3 (LN-HO, B^V-SB, Bİ)

ABSTRACT

For the first time, holmium tellurostibnites and bismuthites have been synthesized and characterized. It has been established by X-ray diffraction that these compounds are structural analogues of $B_2^VTe_3$. For a preliminary mechanism of the formation of bonds and ternary chalcogenides and lanthanides, it has been suggested that the interaction of chalcogenides with d and f elements is similar. Based on X-ray phase analysis, the conditions for the synthesis of ternary compounds were established and the crystallographic parameters of both compounds were determined, and it was also established that the compounds crystallize in tetragonal systems. A scheme of chemical bonds in these compounds is proposed.

Key words: lanthanide, chalcogenide, semiconductor, superconductor, thermoelectric, luminescent.

LNB^VTE_3 (LN-HO, B^V-SB, Bİ) BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ ELEKTRON KONFİQURASİYALARININ TƏDQİQİ

XÜLASƏ

Holmium tellurostibnit və bismutitləri ilk dəfə sintez edilmiş və səciyyələndirilmişdir. Bu birləşmələrin $B_2^VTe_3$ -in quruluş analoqları olduğu rentgenoqrafik üsulla müəyyən edilmişdir. Lantanoidlərin üçlü xalkogenidlərində rabitələrin əmələ gəlmə mexanizminin xalkogenidlərin d və f elementlərlə qarşılıqlı təsirinə oxşarlığı təxmin edilir. Üçlü birləşmələrinin sintez şəraiti müəyyən edilmiş hər iki birləşmələrin rentgen faza analizinə əsasən kristalloqrafik parametrləri təyin edilmiş, müəyyən edilmişdir ki, birləşmələr tetraqonal sinqoniyada kristallaşır. Həmin birləşmələrdə kimyəvi əlaqənin sxemi təklif edilmişdir.

Açar sözlər: Lantanoid, xalkogenid, yarımkeçirici, ifrat keçirici, termoelektrik, lüminessent.

Введение

Генеральным направлением современного неорганического материаловедения является получение, исследование и применение соединений все более сложного

состава: тройных, четверных и т.д. Среди тройных соединений видное место занимают соединения редкоземельных элементов и обладаюшие целым комплексом интересных физических свойств, в этих материалах обнаружены полупроводники, схерхпроводники, обладающие, хорошими люминесцентными характеристиками, а также соединения перспективные для изготовления термоэлектрических материалов.

Тройные соединения на основе халькoлантанатов редких элементов имеют сравнительно низкую температуру плавления, чем их бинарные аналоги, они более устойчивы на воздухе, менее подвержены действию воды и других растворителей. Это очень существенно для использования материалов в технике.

В последнее время было синтезировано и изучено большое число новых химических соединений с участим лантаноидов со свойствами полупроводников.

В настояшей работе ставилась цель синтезировать теллуростибниты и висмутиты гольмия. Из соединений типа $LnB^{V}X_3$ (где Ln-Ce, La, Pr, Nd, Sm, Lu, B^{V}-Sb, Bi, X-Se, Te) [1-8].

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Синтез теллуро-стибнитов и висмутитов гольмия осуществлялся сплавлением эквомолярных количеств Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3) с $HoCl_3$. Методика синтеза приведены в работах [9].

В процессе сплавление Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3) с $HoCl_3$ происходит сложное химическое взаимодействие, в результате которого получались порошкообразные и газообразные продукты. Рентгеновский, термический и химический анализы показали, что взаимодействие Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3) с $HoCl_3$ можно суммарио выразить уравнением реакции:

$HoCl_3 + B_2^V Te_3 = HoB^{V}Te_3 + B^{V}Cl_3$

Продукты реакции идентифицировались химическим, дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) анализами.

Тройные соединения $HoB^{V}Te_3$ можно рассматривать как продукт взаимодействия Ho_2Te_3 и $B_2^V Te_3$ в соотношении 1:1 [10].

Синтезированные тройные соединения $HoSbTe_3$ и $HoBiTe_3$ по своим физико химическим свойствам очень близки соединений типа. $LnB^{V}Te_3$ (Ln-Nd, Pr, La: B^{V}-Sb, Bi), что по видимому, обьясняется электронным строением атомов лантаноидов.

Периоды решеток указанных соединений определены из порошковых рентгенограмм (рис.1) полученных в установке марки Bruker XRDD8 Advance на Cu K_α изучении, параметры решетки соответственно равны: a=19,70, c=12,63; a=19,99, c=13,82Å. Расчет индицировки дифрактограмм показал что "Раздробление" катионной части структуры Sb_2Te_3 (Bi_2Te_3) [10] и замена части атомов Sb (Bi) на редкоземельный метал не влияет на общий мотив структуры. Однако следует ожидать искажение координационных полиэдров вокруг Ho, поскольку ионные радиусы этих металлов намного больше, чем у катионов и структурах типа $B_2^V Te_3$.

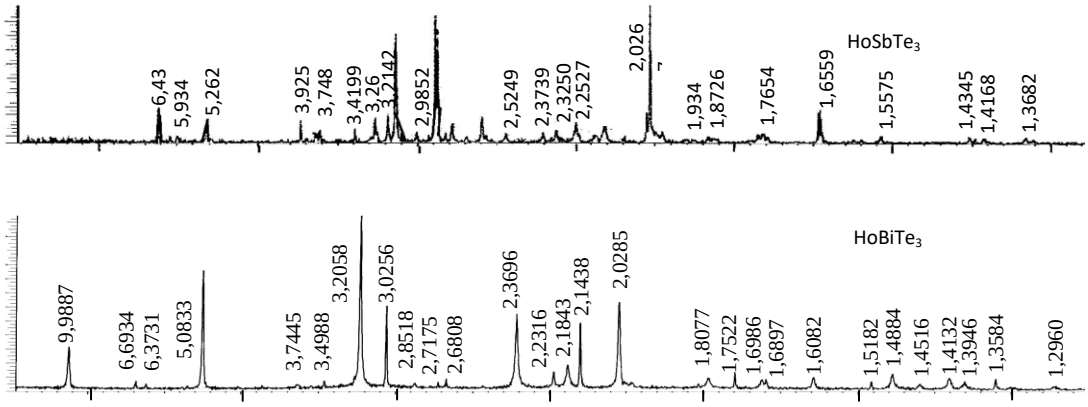


Рисунок 1. Дифрактограммы HoSbTe$_3$ и HoBiTe$_3$.

Известно, что образование тех или инных конфигураций связано в каждом отдельном случае с положением валентных электронов, возникновением валентных связей, а также значением ионизационного потенциала изолированных атомов элементов, входящих в состав соединений. Изолированной атом теллура имеет конфигурацию валентных электронов s^2p^4 и стремится в соединениях к захвату электронов партнеров с достройкой до наиболее стабильной электронной конфигурации s^2p^6. Однако и определенных условиях вероятна отдача атомом теллура части электронов с образованным квазистабильной конфигурации sp^3. При образовании связи в соединенния HoB^{V}Te$_3$ (рис. 2) s^2 электрона гольмия переходит к одному атому теллура, т.к. ионизационный потенциал Ho (5,95 эв) почти два раза меньше чем у Te (9,01 эв). При этом атом теллура образует устойчивую конфигурацию инертного газа s^2p^6. Второй атом серы принимает по одному электрону от Ho и B^V, атом Ho образует устойчивую конфигурацию $s^0p^0(n-1)$[10-14].

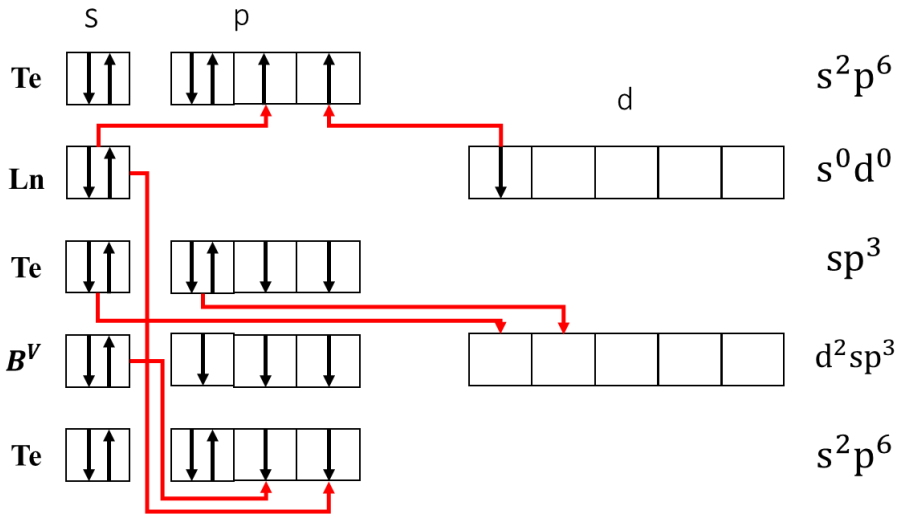


Рис 2. Схема образования связей в соединениях HoSbTe$_3$ и HoBiTe$_3$.

В случае Ho образуется устойчивая конфигурация s^0d^0. Значения ионизационных потенциалов B^V и Te близки: поэтому возможна передача электронов от Te и B^V при этом третий атом Te приобретает квазистабильную конфигурацию sp^3, а B^V - d^2sp^3.

Таким образом между Но и Те имеет место ионная связь, между B^V и Тековалентная. Наличие этих связей в соединениях должен подвердиться провялением полупроводниковых свойст этих соединений. То же самое можно сказать для других лантаноидов. В результате исследования физических свойств установлено, что эти соединения обладают полупроводниковыми свойствами: $\Delta E_т$ = 0,17 эВ для $HoBiTe_3$ и $\Delta E_т$ = 0,22 эВ для $HoSbTe_3$.

Так как 4f-оболочка атомов лантаноидов сравнительно слабо возбуждается при образовании химической связи [11], то максимальная вероятность f→d переходов соответствует наименьшим числам возможных состояний в вследствие f→d переходов атомах лантаноидов образуются d- состояния, что приводит к относительно близкому механизму взаимодействия их с халькогенами и халькогенов с d-переходными металлами.

Практически это подтверждается образованием однотиппых соединений лантаноидов и некоторых трехвалентных переходных металлов. Эта близость электронного строения лантаноидов определяемая f→d переходами, к электронному строению d-переходных металлов определяет сходство характера химической связи а халькогенидах этих групп, с изменением долей различных типов связи.

Из этого следует, что халькогенидные соединения лантаноидов как двойные, так и тройные и возможно более сложные обладают высокими температурами плавления и другими свойствами как и подобные соединения d-переходных элементов.

Следует обметить, что с увеличением сложности указанных соединений, с возникновением различных типов связи ослабляется связь через d-состояния, что приводит к постепенному уменьшению температуры плавления и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов П.Г., Садыгов Ф.М., Меликова З.Д. и др. Синтез и исследование электрофизических свойств соединений типа $LnB^{V}Te_3$ (Ln-Sm, Y, Tb, Ho, Tm, Lu) Изв. АН СССР, Неорган. Материал 1979 Т.16, №5, с.775-777.
2. Рустамов П.Г., Садыгов Ф.М., Меликова З.Д. и др. Диаграмма состояния системы Sm_2Te_3-Bi_2Te_3. Журн. Неорган. Химии 1977, Т.22, № 4, с. 1062-1064.
3. Рустамов П.Г., Садыгов Ф.М., Меликова З.Д. и др. Система Y_2Te_3-Bi_2Te_3 Журн. Неорган. Химии 1978, Т.23, №3, с.849-850.
4. Рустамов П.Г., Садыгов Ф.М., Меликова З.Д. и др. Система Ce_2Te_3-Bi_2Te_3 Журн. Неорган. Химии 1979, Т.24, №3, с. 764-766.
5. Садыгов Ф.М., Рустамов П.Г.и др. Система Dy-Bi-Te. Изв. АН СССР Ж неорган. материал 1987, Т.23, №4, с. 545-550.
6. Sadıqov F.M., Məmmədova N.Ş., Məmmədova S.H., Cabbarlı F.B. "$LnB^{V}X_3$ (B^{V} -Sb,Bi: X - Se, Te) tipli üçlü lantonoid xalkostubnit və xalkobismutidlərin dolayı üsulla sintezi" Gəncə Dövlət Universiteti "Kimya və biologiyanın aktual problemləri" Heydər Əliyevin anadan olmasının 99-cu il dönümünə həsr olunan Beynəlxalq Elmi Konfrans 2022, s403-405.
7. Садыгов Ф.М. Характер фазообразование в тройной системе Sm-Bi-Se // Ж неорган. материал - Баку:- 1993.Т.38, №6,- с. 1065-1070.
8. Rustamov P.G., Sadygov F.M., Abilov G.I. Electrophysical properties of $CeBiTe_3$ short. Notes. Phys. Status Solidi 86, k113, 1984.
9. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. М: Наука, 1989, с 284.
10. Sadıqov F.M., İlyaslı T.M., Məmmədova N.Ş. "$HoSbTe_3$ və $HoBiTe_3$ birləşmələrinin dolayi üsulla sintezi" Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 98-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" XIV Beynəlxalq elmi konfransı materialları Bakı 2021, s.298-299.
11. Н.С. Ахмедов Неорганическая химия М: Высшая школа, 1998, с 670.

2023. Volume 7, Number 2 ***Pages 188-194***

UOT: 541.64

POLİVİNİL XLORİDİN TERMİKİ DESTRUKSİYASI VƏ STABİLLƏŞDİRİLMƏSİ

HƏSƏNOV R.M., MƏMMƏDOVA R.E., ƏMİROV S.Q.

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

roman.manar6299@gmail.com

XÜLASƏ

Polivinil xlorid istehsal həcminə görə polietilendən və polipropilendən sonra ən çox istehsal edilən kommersial polimerdir. Buna baxmayaraq onun termiki stabilliyi aşağıdır və emal edilərkən termiki destruksiyanın baş verməsi qaçınılmazdır. Polivinil xloriddən məmulatlar istehsal etməyə imkan verən termostabilizatorların istifadəsi polivinil xloridin dünya miqyaslı geniş istifadə edilən polimer olmasına gətirib çıxarmışdır. Termostabilizator kimi ən çox istifadə edilən ağır metalların üzvi və qeyri-üzvi duzlarıdır ki, bu birləşmələr ətraf mühitin çirklənməsi və bilavasitə insan sağlamlığına mənfi təsirlərinə görə narahatlıq doğurur. Ekoloji olaraq təmiz, iqtisadi səmərəli və bir o qədər də effektiv termostabilizatorun tapılması əsas tədqiqat mövzularından biridir. Bu məqsədlə bir çox üzvi və qeyri-üzvi, ekoloji olaraq narahatlıq doğurmayan birləşmələr sintez edilərək termostabilizator kimi tədqiq edilmişdir. Bir sıra hallarda bu birləşmələrin birlikdə istifadəsi zamanı sinergetik effekt müşahidə olunmuşdur.

Açar sözlər: polivinil xlorid, termostabilizator, termodestruksiya, termoksidestruksiya, dexlorlaşma.

THERMAL DEGRADATİON AND STABİLİZATİON OF POLYVİNYL CHLORİDE (PVC)

ABSTRACT

Polyvinyl chloride (PVC) is the third most widely produced commercial polymer after polyethylene and polypropylene, despite having lower thermal stability, leading to inevitable thermal degradation during processing. The use of stabilizers is essential in the production of PVC derivatives, contributing to its extensive global use. The most commonly used stabilizers are heavy metals and their inorganic salts, posing environmental pollution concerns and direct health risks.Finding an ecologically clean, economically viable, and efficient stabilizer is a key research topic in the field. For this purpose, various organic and inorganic compounds that do not pose ecological concerns have been synthesized and investigated as stabilizers. In some cases, the synergistic effect of these compounds has been observed during their combined use.

Keywords: polyvinyl chloride, stabilizer, thermal degradation, thermooxidative degradation, dechlorination.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (ПХВ)

РЕЗЮМЕ

Поливинилхлорид (ПХВ) является третьим по объему производства коммерческим полимером после полиэтилена и полипропилена, несмотря на его низкую термическую стабильность, что приводит к неизбежной термической деструкции в процессе обработки. Использование стабилизаторов, позволяющих производить изделия из поливинилхлорида, сделало его одним из наиболее широко используемых полимеров в мире. Среди наиболее часто используемых стабилизаторов - соли тяжелых металлов и их неорганические соединения, которые вызывают беспокойство из-за загрязнения окружающей среды и прямых воздействий на здоровье человека. Нахождение экологически чистого, экономически целесообразного и эффективного стабилизатора является одной из основных тем исследований с экологической точки зрения. В этом контексте были синтезированы и исследованы различные органические и неорганические соединения, не вызывающие экологических опасений, в качестве стабилизаторов. В некоторых случаях при их совместном использовании наблюдался синергетический эффект.

Ключевые слова: поливинилхлорид, стабилизатор, термическая деструкция, термоокислительная деструкция, дехлорация.

GİRİŞ

Polivinil xlorid ümumi məqsədlər üçün istifadə edilən termoplastik polimerlərdən biridir. Onun geniş istifadə sahələri vardır ki, ən çox profil məmulatlarının istehsalında polivinil xloriddən geniş istifadə edilir. Polivinil xlorid istehsal həcminə görə polipropilen və polietilendən sonra dünyada üçüncü ən çox istehsal edilən polimerdir, onun illik istehsal miqdarı 40 milyon tonu ötmüşdür (2023). [1]

Polivinil xlorid termiki olaraq dayanıqsızdır və o, müxtəlif məmulatların istehsalı zamanı yüksək temperatura məruz qalır. Temperaturun təsirindən HCl molekullarının əmələ gəlməsi ilə müşaiyət olunan termiki destruksiya hadisəsi baş verir. Xlor atomlarının qopduğu polimer zəncirində polien seqmentləri əmələ gəlməsi və bu seqmentlərin miqdarının artması ilə plastik kütlənin rəngi tədricən tündləşməyə başlayır. İlkin olaraq sarı, növbəti mərhələdə narıncı, qırmızı, qonur və qara rənglərinin əmələ gəlməsi ilə destruksiya davam edir. Polivinil xlorid makromolekullarında baş verən bu dəyişikliklər onun digər fiziki-mexaniki və kimyəvi xüsusiyyətlərinə də təsir göstərir. Bütün bu problemləri aradan qaldırmaq və yüksək temperaturda polivinil xlorid əsaslı plastik kütləni asanlıqla emal edərək məmulata çevirmək mümkün olsun deyə bir sıra termostabilizator qatqılarından istifadə edilməkdədir. Bunlara qurğuşunun üzvi və qeyri-üzvi duzları, qalay-üzvi komponentlər, metal karboksilatları və bir sıra üzvi birləşmələr daxildir. Dünyada ən geniş istifadə edilən termostabilizatorlar qurğuşun kimi ağır metalların duzlarıdır, bu birləşmələr ətraf mühit üçün zərərli olduqlarına görə bir sıra ölkələrdə istifadəsi məhdudlaşdırılıb və bir çox ölkələrdə də bənzər tədbirlər görülməkdədir. Qalay-üzvi komponentlərin istifadəsi də onların termostabilizator kimi effektivliyi yüksək olmasına baxmayaraq həm iqtisadi, həm də ekoloji olaraq sərfəli hesab edilmir. Başqa metalların karboksilatlarının istifadəsi isə yuxarıdakı metalların birləşmələri qədər effektiv deyil, lakin onlar ekoloji olaraq təmiz hesab edilirlər. Bu baxımdan polivinil xlorid üçün iqtisadi səmərəli, ətraf mühit üçün təhlükə törətməyən, asan əldə edilən və bir o qədər də effektiv termostabilizator birləşmələrinin sintez edilməsi aktual məsələdir. [2,3]

TƏDQİQAT METODLARI

Polivinil xlorid geniş istifadə sahələrinə sahib polimer olmağına baxmayaraq termiki olaraq dayanıqsızdır. Polimer zəncirlərinə birləşmiş şəkildə olan xlor atomlarının mövcudluğu polimerin yanmaya qarşı müqavimətini artırır, lakin yüksək temperaturun təsirindən bu xlor atomları polimer zəncirindən qopa bilirlər. Bu proses əsasən polivinil xloridin şüşəkeçid temperaturu olan, təxmini 70° C-dən etibarən başlayaraq 120-130° C-də intensiv hal alır. Polimer zəncirindən ayrılmış xlor atomları təkrar polimer zəncirinə təsir edərək hidrogen atomu qopararaq destruksiyada avtokatalizator rolu oynayır. Polimer zəncirinin xlor və hidrogen itirən hissələrində iki qat rabitəyə sahib polien qrupları meydana gəlir ki, bu da polimerin rənginin tədricən tündləşməsinə gətirib çıxarır. Temperaturun və uzunmüddətli istismarın təsirindən əmələ gəlmiş bu polien qrupları oksigen ilə reaksiyaya girərək dayanıqsız peroksidlər əmələ gətirir, bu peroksidlərin parçalanması ilə polimer zənciri təkrar destruksiyaya məruz qalır. Bütün bunların nəticəsində polimer əsaslı plastik kütlə özünün ilkin fiziki-mexaniki və kimyəvi xüsusiyyətlərini itirərək istismara yararsız hala düşür. Termiki destruksiyanın əsas hissəsi polivinil xloridin emalı prosesində yüksək temperatura məruz qaldığı şəraitdə baş verir. Destruksiya prosesinin getmə polimer kompozisiyasının tərkibinə daxil olan digər əlavələrin də polimerə effektiv təsirini məhdudlaşdırır. [4]

Polivinil xlorid əsaslı plastik kütlələrdən məmulatların istehsalı prosesi bəzi hallarda yuxarıda göstərilən temperaturdan çox daha yüksək temperaturlarda həyata keçirilir. Bu temperaturlarda polivinil xloridin termiki destruksiyasının baş verməsi qaçınılmazdır, lakin emal prosesinin həyata keçirildiyi müddətdə termiki stabilliyin təmin edilməsi üçün termostabilizatorlardan istifadə olunduqda termiki destruksiyanı ləngitmək və avtokatalizin qarşısını almaq mümkündür.

Termostabilizatorun plastik kütlə tərkibində necə təsir göstərməsi ilə bağlı aparılmış elmi tədqiqat işlərinə əsasən müəyyən fikirlər meydana gəlmişdir. Seçilmiş termostabilizatorun növündən asılı olaraq komponentin polimerin kimyəvi destruksiyasına qarşı oynadığı rol müxtəlif ola bilər. Bəzi hallarda seçilmiş termostabilizatorun effektivliyi plastik kütlənin tərkibinə daxil edilmiş digər birləşmələrin təsirindən arta və ya azala bilir. Aparılmış bir sıra elmi tədqiqat işlərində fərqli və yaxın mənşəli komponentlərin polivinil xloridin termiki stabilliyinə təsiri öyrənilmişdir.

Qeyri-üzvi mənşəli termostabilizatorlar kimi hidrotalsitlər diqqət cəlb edir, həmiçinin bu birləşmələrin bəzi nümayəndələri kommersial termostabilizator kimi də istifadə olunmaqdadır. İki laylı hidrotalsitlər iki müxtəlif metalların hidroksidlərindən təşkil olunmuşdurlar. Bu birləşmələr hidroksidlərin birlikdə çokdürülməsi ilə əldə olunur ki, iki müxtəlif metal hidroksidi birlikdə özünəxas kimyəvi struktur meydana gətirir. Bu birləşmələrdən termostabilizator kimi istifadə etdikdə müvafiq metalların hidroksidlərinin ayrı-ayrılıqda göstərdikləri termostabilləşdirici təsirdən daha yaxşı təsir göstərir və kimyəvi mövcud struktur uzun müddət polimerin destruksiyasından əmələ gələn HCl-i effektiv şəkildə udmaq qabiliyyətinə malikdir. Müəyyən müddət keçdikdən sonra bu kimyəvi struktur tədricən dağılaraq müvafiq metalların xloridlərinə çevrilirlər. İki laylı hidrotalsitlərin əmələ gələn HCl-u adsorbsiya etmələri ilə yanaşı onların səthlərində olan müsbət yükə malik mərkəzlərin polimer zəncirindəki xlor atomlarının elektromənfiliklərini lokallaşdırdığı da düşünülür. [5]

Bu birləşmələrin polivinil xlorid üzərindəki təsirini daha yaxşı öyrənmək üçün benzimidizol törəmələri ilə modifikasiya edilmiş Zn-Al, karbon nanoborucuqlarla qüvvətləndirilmiş Ni-Al, müxtəlif üzvi birləşmələrlə işlənmiş Mg-Al ikilaylı hidrotalsitləri tədqiq edilmişdir. Zn-Al tərkibli birləşmələrdən istifadə etdikdə termostabilliyin bir müddət saxlanılmasına nail olunsa da, sonrakı mərhələdə əmələ gəlmiş metal xloridləri destruksiya prosesini katalizə etmişdir. İlkin mərhələdə müvafiq metalların əmələ gətirdiyi struktur HCl-i effektiv udma qabiliyyətinə malikdir. HCl dumanına məruz qoyulmuş nümunələrin elektron mikroskop ilə müşahidəsindən aydın olmuşdur ki, udma prosesi ilə əmələ gələn metal xloridlərinin hidrotalsit strukturundan ayrılması struktur dağılmamış baş verir. Metal xloridlərinin miqdarı artdıqca destruksiya intensivləşir. Gələcəkdə polivinil xlorid əsaslı kompozisiyaların tərkibindən xlorun xaric edilməsi və qalığın karbonizasiya edilərək kömür istehsalı düşünülərsə bu birləşmələrdən termostabilizator kimi istifadə edilməsi məqsədəuyğun hesab edilə bilər. Ni-Al tərkibli birləşmələrin karbon nanoborucuqlarla gücləndirilməsi ilə onun polimer kütləsində daha yaxşı paylanmasına və polimerin termiki stabilliyini daha uzun müddət qorumasına nail olunmuşdur. Anoloji hal Mg-Al tərkibli hidrotalsit nümunələrində də müşahidə edilmişdir. Üzvi birləşmələrlə iki laylı hidrotalsitin modifikasiya edilməsi onun polimer fazasında daha yaxşı paylanmasını təmin edir və termiki stabilliyini daha uzun müddət qoruyur. Ni-Al birləşmələrinin karbon

nanoborucuqlarla modifikasiyası onun termostabilizator kimi effektivliyini əhəmiyyətli dərəcədə artırmasına baxmayaraq prosesi də çətinləşdirir. Bu baxımdan üzvi birləşmələrlə modifikasiya edilmiş Mg-Al birləşmələri üstünlüyə malikdirlər. Yuxarıda da deyildiyi kimi iki laylı metal hidrotalsitlərinin termostabilizator kimi təsiri polimer zəncirinə bitişik olan xlorun elektromənfiliyini lokallaşdırması və əmələ gələn HCl-u adsorbsiya etməsi ilə açıqlana bilər. Lakin metal-üzvi komponentlərin əksinə bu birləşmələr plastik kütlənin özlülüyünü artırır və yağlayıcılıq xassəsi mövcud deyil. [6-8]

Qeyri-üzvi birləşmələrin hissəcik ölçülərinin də onun polivinil xloridə termostabilizator kimi təsir göstərməsində əhəmiyyətli rolu vardır. Polivinil xloridin emalı prosesində doldurucu, rəngləyici və s. kimi istifadə edilən bir sıra birləşmələrin hissəcik ölçülərinin kiçildilməsi ilə onun polimerin termiki stabilliyinə təsir göstərməsi aşkar edilmişdir. Bu xüsusiyyətin meydana çıxması ikilaylı hidrotalsitlərdə olduğu kimi hissəciklərin daha çox HCl-i tutması ilə izah edilir. Bununla yanaşı bu hissəciklərin nanoölçüyə qədər kiçildilməsi və onların bir sıra üzvi birləşmələrlə modifikasiya edilməsi onların bilavasitə termostabilizator kimi istifadə edilməsinə imkan verir. SiO_2 nanohissəciklərinin polivinil xloridə daxil edilməsi ilə 220° C-ə kimi termoqravimetrik analizdə ciddi kütlə itkisinin olmadığı müşahidə edilmişdir. Nanoölçülü hissəciklərdən ümumiməqsədli polimer olan polivinil xlorid əsaslı kompozisiyaların hazırlanmasında istifadə edilməsi hələlik iqtisadi olaraq səmərəli hesab edilmir. [9,10]

Aromatik poliamid və xitosanla modifikasiya olunmuş ZnO nanohissəciklərindən (CMZN) ibarət yeni polivinilxlorid (PVC) nanokompozisiyası yüksək termiki sabitlik, aşağı istilikkeçiricilik və daha yaxşı mexaniki xassələr göstərmişdir. Tərkibində PVX, xitosanla modifikasiya edilmiş ZnO nanohissəcikləri və yeni sintez edilmiş poliamid (PA) olan üçlü nanokompozisiyalar məhlul-tökmə üsulu ilə hazırlanmışdır. Potensial gücləndirici kimi xitosanla modifikasiya edilmiş ZnO nanohissəcikləri PA ilə birləşdirilmiş və PVX fazasına daxil edilmişdir. Bütün PVX nümunələrinin morfologiyası, mexaniki, termiki və yanma xassələri tədqiq edilmiş, xitosanla modifikasiya edilmiş ZnO nanohissəciklərinin mövcudluğunda, PA PVX-nin bütün tədqiq edilmiş xüsusiyyətlərinin sinergetik olaraq yaxşılaşması müşahidə olunmuşdur. Tərkibində 1% PA və xitosanla modifikasiya edilmiş ZnO nanohissəcikləri olan PVX/CMZN-PA kompozisiyalarının kütləsinin 5% azalması temperaturu 195° C -dən 243° C-ə qədər artmışdır. PVX üçün istilik keçirmə sürətinin pik həddi 131 Vt/q-dan PA və CMZN-in hər birinin miqdarı 3% olan PVX/CMZN-PA nanokompozisiyası üçün 104 Vt/q-a düşmüşdür. Mexaniki gərginlik altında aparılmış sınaqlara görə normal PVX ilə müqayisədə, dartılma gərginliyi 35.4 – dən 53.4 MPa-a kimi artmışdır. [11]

Termostabilizator kimi biomənşəli, əsasən də bitki mənşəli xammallardan istifadə edərək sintez edilmiş metal-üzvi komponentlər geniş istifadə olunmaqdadır. Müxtəlif metalların sabunları eləcə də bəzi metallar ilə bio birləşmələrin xelatları termostabilizator kimi tədqiq edilmişdir. Kauçuk toxumu yağından sintez edilmiş sink sabunları və bu yağın epoksidləşdirilməsindən alınmış epoksi-yağın polivinil xloridə təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrin birlikdə istifadəsi zamanı plastik kütlənin daha uzun müddət termiki sabitliyinə nail olunur. Zn sabunlarının bilavasitə tətbiq edildiyi halda isə kataliz edici metal xloridlərinin əmələ gəlməsi prosesi ilə bağlı "sink yanığı" müşahidə edilir. Bundan belə bir nəticə çıxır ki, sink sabunlarının təklikdə tətbiqi məqsədəuyğun deyil.

Epoksidləşdirilmiş yağın termostabilizator kimi təsiri isə destruksiya zamanı əmələ gələn HCl-i epoksid qrupu vasitəsi ilə özünə birləşdirməsinə görədir. Əlavə olaraq epoksidləşdirilmiş bitki yağlarının polivinil xloridə plastifikator kimi tətbiqi də diqqət cəlb etməkdədir. [12]

Palma yağının rafinasiyasının yan məhsulu olan sərbəst karbon turşuları əsasında alınmış Ca və Zn sabunlarının da termostabilizator kimi təsiri öyrənilmişdir. Bu tərkibdəki komponentlər kommersial termostabilizator kimi tətbiq edilən metal karboksilatlarına uyğundurlar. Furye transformasiyalı infraqırmızı spektroskopiya (FTİR) və termoqravimetrik analizin (TGA) nəticələrindən məlum olmuşdur ki, müvafiq əsaslı Ca və Zn sabunları termostabilizator kimi effektivdirlər. Termoqravimetrik analizin nəticələrinə görə Ca karboksilatın tətbiqi zamanı 393° C-də 14%, Zn karboksilatın tətbiqi zamanı isə 311° C-də 19% kütlə itkisi müşahidə olunmuş, bu iki komponentin 4:1 kütlə nisbətində plastik kütləyə daxil edilməsi zamanı ən yüksək termiki sabitlik müşahidə edilmişdir. Metal karboksilatları termostabilizator kimi təsir mexanizmi digər birləşmələrdəkindən fərqlənir. Metal karboksilatları əmələ gələn HCl-i neytrallaşdırdığı kimi polimer zəncirində boş qalan yeri üzvi radikalla doldurur. Bu birləşmələrin plastik kütləni yağlayıcı təsiri də mövcuddur. [13]

Doymamış bitki yağlarının, xüsusi ilə də günəbaxan yağının epoksidləşdirilməsindən əldə edilən epoksi yağların (ESO) və bu yağlar əsasında sintez edilən bir sıra metalların sabunlarının PVX-ə təsiri araşdırılmışdır. Epoksi yağların ikili funksiyaya, həm termostabilləşdirici, həm də plastifikasiya edici funksiyaya sahib olduğu müəyyənləşdirilmiş və bu yağların termostabilizator kimi tətbiq edildiyi halda Zn sabunlarından daha effektiv olduğu aşkar edilmişdir. Ümumilikdə aparılmış tədqiqatda aşağıdakı ardıcıllıqla birləşmələrin termostabilizator kimi effektivliyi artır : Zn-ESO < ESO < Cd-ESO < Ba-ESO < Pb-ESO. Həmiçinin ESO-nun trikalsium disitrat və civə (II) asetat ilə birlikdə tətbiqi zamanı da polivinil xloridin termiki sabitliyini artırdığı aşkar edilmişdir.[14, 15]

Eləcə də liqnin ilə kalsium hidroksidin xelatları və bitki mənşəli tanninlər ilə kalsium və kadmiumun kompleksi də termostabilizator kimi tədqiq edilmişdir. Bitki mənşəli lignin yodid turşusu ilə modifikasiya edilərək $Ca(OH)_2$ ilə qarışdırılmışdır. Hazırlanmış komponentin 1, 2, 4 kütlə hissədə polimer ilə qarışıqlarının termiki stabilliyi 190° C-də tədqiq edilmişdir. Liqnin-Ca xelatlarının az miqdarda PVX-ə əlavə edildiyi təqdirdə onun termiki stabilliyini artırdığı aşkar edilmişdir. Bu qarışığın kommersial termostabilizatorlara köməkçi vasitə kimi əlavə olunması məqsədəuyğundur. Tannin komplekslərinin PVX-ə əlavə edilməsi ilə isə komponentin həm termostabilizator həm də antioksidant kimi davrandığı aşkar edilmişdir. Bu tədqiqat zamanı istinad kimi Reapak B-NT/7060 termostabilizatoru tətbiq edilmişdir. Tannin – Ca kompleksi 1, 2, 3 k.h-lərdə 10 k.h DOF əlavə edilmiş PVX ilə 1650 C-də qapalı qarışdırıcı ilə əridilərək qarışdırılmışdır. Tannin – Ca kompleksi FT-İR spektroskopiyası, skanlı elektron mikroskopu (SEM) və səpələyici X şüası analizi (EDX) və əlavə olaraq differensiyal skanlama kalorimetri (DSC) vasitəsilə xarakterizə edilmişdir. İnert atmosfer mühitində tannin kompleksinin stabilləşdirmə təsiri termoqravimetrik (TGA) analiz istifadə edilərək müəyyən edilmişdir. Əlavə olaraq, DSC ilə dinamik şəraitdə oksidləşdirici atmosfer mühitində (havada) termiki stabilləşdirici təsiri xarakterizə edilmişdir. TGA termoqramlarına görə, bu kompleks ilə stabilləşdirilmiş PVX – nin əsas destruksiya temperaturu minimal 280o C-dən başlayaraq 310o C-ə kimi olmuşdur. Bu

temperatur göstəriciləri ənənəvi stabilizatorlar ilə stabilləşdirilmiş PVX üçün 255 – 293° C olmuşdur. TGA, DSC, SEM və EDX – in nəticələrinə əsasən tannin-Ca kompleksinin PVX – nin həm termiki destruksiyasına, həm də termiki oksidləşməsinə (termoksi destruksiya) zəiflədici təsir göstərdiyini göstərməkdədir. Kadmium kompleksindən istifadə edildikdə də analoji nəticələr əldə olunmuşdur, lakin asan əldə edilməsi və ekoloji olaraq daha təmiz olmasına görə Ca-tannin birləşmələri daha çox diqqət cəlb edir. [16-18]

NƏTİCƏ

Polivinil xloridə termostabilizator kimi təsir bir çox birləşmələr öyrənilsə də ən effektiv termostabilizator komponentinin tapılması aktual məsələ olaraq qalmaqdadır. Ən geniş istifadə edilən qurğuşun birləşmələrinin zərərli olması, kalsium-sink stearatlarının kifayət qədər effektiv olmaması və qalay-üzvi komponentlərin baha olması bu problemi ciddiləşdirir. Geniş xammal resurslarının mövcudluğu və aparılmış tədqiqat işlərindən əldə edilmiş müsbət nəticələrə görə bitki mənşəli xammallardan əldə edilən termostabilizator komponentləri bu problemin həllində vacib rol oynaya bilər. Bu baxımdan bitki yağları əsasında sintez edilmiş termostabilizator komponentləri ön sırada gəlir. Bu istiqamətdə aparılmış elmi-tədqiqat işlərinin bir çoxundan müsbət və ümidverici nəticələrin əldə edilməsi bu istiqamətdə yeni tədqiqat işlərinin aparılmasına əsas verir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. E-D ComaniĠă, C. Ghinea, M. Roúca, I.M. Simion, M. Petraru, M. Gavrilescu. The 5th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering. *"Environmental Impacts of Polyvinyl Chloride (PVC) Production Process", Iaúi, Romania, 19-21 November 19-21, 2015, p 113-116*
2. A Turner, M Filella. *Hazardous metal additives in plastics and their environmental impacts,* Environment International, Vol 156, p. 1-10, 2021
3. M. Valentina, C. Pierfrancesco, A. Veronica. *Polymer additives,* Physical Sciences Reviews, Vol.2, Issue 6, p.1-20, 2017
4. J. Yu, L. Sun, C. Ma, H. Yao. *Thermal degradation of PVC: A review,* Waste management, Vol.48, p.300-314, 2016
5. L van der Ven, M.L.M van Gemert, L.F Batenburg, J.J Keern, L.H Gielgens, T.P.M Koster, H.R Fischer. *On the action of hydrotalcite-like clay materials as stabilizers in polyvinylchloride*, Applied Clay Science, Vol.17, Issues 1–2, p.25-34, 2000
6. D. Jin, S. Khanal, S. Xu. *Effects of ZnAl layered double hydroxide and benzimidazole derivative on the dechlorination of poly(vinyl chloride),* Applied Clay Science, Vol.208, 106114, ISSN 0169-1317, 2021
7. L. Fan, L. Yang, Y. Lin, G. Fan, F. Li. *Enhanced thermal stabilization effect of hybrid nanocomposite of Ni–Al layered double hydroxide/carbon nanotubes on polyvinyl chloride resin,* Polymer Degradation and Stability, Vol.176, 109153, ISSN 0141-3910, 2020
8. Y. Guo, Q. Zhang, Q. Hu, W. Tian, F. Leroux, P. Tang, D. Li, Y. Feng. *Size-dependent effect of MgAl-layered double hydroxides derived from Mg(OH)2 on thermal stability of poly(vinyl chloride),* Materials Today Communications, Vol.29, 102851, ISSN 2352-4928, 2021
9. J. Tomaszewska, T. Sterzyński, D. Walczak. *Thermal Stability of Nanosilica-Modified Poly(vinyl chloride), Polymers*, Vol.13, No.2057, p.1-18, 2021
10. Fritz Allhof, Patrick Lin, Daniel Moore. *What is Nanotechnology and Why Does It Matter?,* First Edition, Tübitak, 2014
11. M. Hajibeygi, M. Maleki, M. Shabanian, F. Ducos, H. Vahabi. *New polyvinyl chloride (PVC) nanocomposite consisting of aromatic polyamide and chitosan modified ZnO nanoparticles with enhanced thermal stability, low heat release rate and improved mechanical properties,* Applied Surface Science, Vol.439 p.1163-1179, 2018

12. T. O. Egbuchunam, D. Balköse, F. E. Okieimen. *Effect of zinc soaps of rubber seed oil (RSO) and/or epoxidised rubber seed oil (ERSO) on the thermal stability of PVC plastigels,* Polymer Degradation and Stability, Vol.92, Issue 8, p.1572-1582, 2007
13. I. D. G.Arsa Putrawan, A. Indarto, Y. Octavia. *Thermal stabilization of polyvinyl chloride by calcium and zinc carboxylates derived from byproduct of palm oil refining*, Helion, Vol.8, İssue 8, E10079, 2022
14. **O. Chelil, N. Belhaneche-Bensemra, D. Lopez Garcia, M. Fernandez-Garcia, M. T. Benaniba.** *Preparation of epoxidized sunflower oil metal soap derivatives and their use as heat stabilizers for polyvinyl chloride*, **Turkish Journal of Chemistry, Vol.43, No.2, p.582-593, 2022**
15. **M. T. Taghizadeh, N. Nalbandi, A. Bahadori.** ***Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil as secondary stabilizer for Ca/Hg stabilized PVC,*** **Xpress Polymer Letters, Vol.2, No.1, p 65-76, 2008**
16. H. A. Shnawa. *Evaluation of Lignin-Calcium Complex as Thermal Stabilizer for Poly Vinyl Chloride,* Materials Sciences and Applications, Vol.2, p.692-699, 2011
17. H. Shnawa, M. Khalaf, Y. Jahani and A. Taobi. *Efficient Thermal Stabilization of Polyvinyl Chloride with Tannin-Ca Complex as Bio-Based Thermal Stabilizer*, Materials Sciences and Applications, Vol.6, No.5, p.360-372, 2015
18. H. A. Shnawa. *Thermal stabilization of polyvinyl chloride with traditional and naturally derived antioxidant and thermal stabilizer synthesized from tannins,* J Therm Anal Calorim, Vol.129, p.789–799, 2017

2023. Volume 7, Number 2 ***Pages 195-198***

UOT: 711.(55:504 (479.24)

RESEARCH OF ECOLOGICAL-CHEMICAL INDICATORS OF KHOJASAN LAKE OF THE ABSHERON PENINSULA

[1]MUSTAFAYEV ISLAM., [2]HAJIYEVA SEVINJ., [2]ALIYEVA TARANA

[1]Institute of Radiation Problems of ANAS,

[2]Baku State University

Baku, Azerbaijan

tarana_chem@mail.ru

ABSTRACT

The lakes of the Absheron peninsula play an important role in moistening the climate and cleaning the air basin of the capital. There are more than 250 lakes in Absheron. Over the past 150 years, with the development of industry in Azerbaijan, many lakes on the Absheron peninsula have been polluted. Most of the lakes on the territory of Absheron have turned into a serious negative factor that complicates the geological and ecological situation both in terms of hydrodynamic and hydrochemical indicators. The unsystematic discharge and inflow of water from various sources contribute to the rise in the level of lakes, the capture of new territories by lake waters, which, in turn, improves the supply of groundwater. The waters of almost all lakes are salty, unsuitable for use, their composition is enriched with chemical elements and compounds, organic substances.

Key words: Khojasan Lake, heavy metals, water salinity, soluble oxygen, pH, pollution, environmental monitoring

ABŞERON YARIMADASININ XOCASƏN GÖLÜNÜN EKOLOJİ-KİMYƏVİ GÖSTƏRİCİLƏRİNİN TƏDQİQİ

XÜLASƏ

Abşeron yarımadasının gölləri iqlimin nəmləndirilməsində və paytaxtın hava hövzəsinin təmizlənməsində mühüm rol oynayır. Abşeronda 250-dən çox göl var. Son 150 ildə Azərbaycanda sənayenin inkişafı ilə Abşeron yarımadasında bir çox göllər çirklənmişdir. Abşeron ərazisindəki göllərin əksəriyyəti həm hidrodinamik, həm də hidrokimyəvi göstəricilərinə görə geoloji və ekoloji vəziyyəti çətinləşdirən ciddi neqativ amilə çevrilib. Müxtəlif mənbələrdən suların sistemsiz axıdılması və daxil olması göllərin səviyyəsinin qalxmasına, göl suları tərəfindən yeni ərazilərin tutulmasına şərait yaradır ki, bu da öz növbəsində yeraltı suların təminatını yaxşılaşdırır. Demək olar ki, bütün göllərin suları duzlu, istifadəyə yararsızdır, tərkibi kimyəvi elementlər və birləşmələrlə, üzvi maddələrlə zəngindir.

Açar sözlər: Xocasən gölü, ağır metallar, suyun duzluluğu, həll olunan oksigen, pH, çirklənmə, ətraf mühitin monitorinqi

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОЗЕРА ХОДЖАСАН АБШЕРОНСКОГО ПОЛУОСТРОВА

РЕЗЮМЕ

Озера полуострова Абшерон играют важную роль в увлажнении климата в очистке воздушного бассейна столицы. В Абшероне более 250 озер. За последние 150 лет, с развитием промышленности в Азербайджане, многие озера на полуострове Абшерон были загрязнены. Большинство озер на территории Абшерона превратились в серьезный негативный фактор, осложняющий геолого-экологическую обстановку как по гидродинамическим, так и по гидрохимическим показателям. Бессистемный сброс и поступление вод из разных источников способствуют подъему уровня озер, захвату озерными водами новых территорий, что, в свою очередь, способствует улучшению питания грунтовых вод. Воды практически всех озер соленые, непригодные для использования, их состав обогащен химическими элементами и соединениями, органическими веществами.

Ключевые слова: озеро Ходжасан, тяжелые металлы, соленость воды, растворимый кислород, pH, загрязнение, мониторинг окружающей среды

INTRODUCTION

EXPERIMENTAL PART

The change in the level of the Caspian Sea also affects the ecological conditions of the Absheron lakes and their hydrological regime. As the sea level rises, the groundwater level also increases, and as a result, the amount of water in the Absheron lakes increases. When sea levels fall, the opposite process occurs. One of the reasons for this problem is the construction of new settlements in Absheron as a result of the rapid growth of industry. In settlements built in houses, due to the lack of a unified sewerage system, domestic wastewater is discharged into nearby lakes and surrounding areas. As a result, these reservoirs are polluted with harmful substances and are exposed to anthropogenic impacts.

Environmentalists also believe that the main reason for the pollution of the Apsheron Lakes is the lack of a unified sewerage system on the peninsula and the discharge of wastewater from newly built settlements and industrial enterprises into nearby lakes. On the shores of most lakes in Absheron there are residential areas - Khojasan, Kurdakhany, Bul-Bul, Amirjany, Zabrat, Zykh, Boyukshor and others.

Since the 1980s, faecal, domestic and industrial waters have been discharged through open channels without a treatment process into Lake Khojasan, which has seriously deteriorated the sanitary condition of the lake.

In accordance with the mineralization of the water of Lake Khojasan, it belongs to the group of salt-water lakes, and the mineralization of the water is much higher than that of others. The oxygen regime of the lake is completely broken. One of the main reasons why soluble oxygen is weak in the water of Lake Khojasan is the acceleration of biological processes as a result of the oxidation of pollutants. That is why the biochemical consumption of oxygen in the lake is several times higher. As a result of the influence of natural factors and wastewater into Lake Khojasan, the concentrations of cations and anions in the water also increase sharply with an increase in the mineralization of the lake. Thus, the amount of calcium, magnesium and chlorides is higher than the sanitary norm, and sulfates are several times higher.

The concentrations of oil products and phenols, which are the main pollutants of the lake, are many times higher than the MPC. Copper, cadmium, iron, zinc, manganese and other heavy metals are the main pollutants of the lake and exceed the MPC by several times.

Fig.1. Lake Khojasan

Synthetic surfactants in Lake Khojasan exceed the MPC by several times. Together with wastewater, surfactants enter the water of Lake Khojasan [1-2]. Synthetic surfactants contain sodium polyphosphates in which detergents are dissolved, as well as a number of additional ingredients that are toxic to aquatic organisms [4].

We carried out ecological monitoring of Lake Khojasan and thus discovered the sources of pollution of this lake. It was found that sewage is the main culprit of pollution.

The water of Lake Khojasan, located in the Absheron Peninsula of Azerbaijan, seems clean and transparent from a distance, but as soon as you get closer to the shore, the stench makes it hard to breathe and you can see how the lake and its shores are clogged with various debris. Moreover, sewage water flows into the lake from all sides.

We have previously written about the environmental problems of Absheron, in particular, about polluted suburban lakes. According to the state program "On the socio-economic development of Baku and its suburbs in 2014-2016", all the lakes of Absheron were to be cleaned. Cleaning of Lake Khojasan began, but soon the work to clean up the reservoir was stopped.

According to local residents, it is impossible to approach the shores of the lake in rainy weather, as they turn into a swamp. The sewage waters of the Khojasan settlement and part of the Yasamal district flow here. In addition, on the shores of the lake, heavy vehicles deliver various garbage and dump it into the water.

It should be noted that over a hundred houses, various factories and workshops are located near the lake. Local residents say that a park was supposed to be laid out here, but these plans remained on paper.

In order to study the degree of pollution of water and soil with heavy metals, we carried out monitoring studies to determine the content of some heavy metals in them [2-3]. During the monitoring, we took samples of water and bottom sediments from various places of Lake Khojasan, as well as from the soil near the lake, and carried out chemical analysis using atomic absorption spectroscopy (AAS).

Samples were taken from different areas and at different depths. The greatest contamination was observed in the surface layers, at a depth of up to 0.5 m. The volume of all samples taken was 1 l and 0.5 kg. The studies were carried out on AAS ZEEnit 700P. In all samples taken, the content of heavy metals several times exceeded the MPC norms. The results of the analyzes are given in table 1.

Table 1. The amount of heavy metals in Khojasan Lake water, bottom sediments and lakeside soil samples

Heavy metals mkg/l	As	Hg	Cd	Cu	Co	Pb	Ni	Zn
Lake water sample	13,29	1,67	11,32	1,28	6,72	5,23	1,13	1,45
Bottom sediment sample	22,65	2,45	0,54	3,47	0,46	0,63	0,95	19,49
soil sample	61,26	0,79	0,6	2,69	0,48	1,78	2,16	18,57

And also found in the bottom sediments of iron 120.239 μg/kg, chromium 0.25 μg/kg, aluminum 178.26 μg/kg. Chromium 1.16 mkg/kg was found in the soil.

In water samples taken from Lake Khojasan, the amount of nitrates, nitrites, phosphates, ammonium ions was found. Found NO_3^-0,04 mg/l, NO_2^-0,11 mg/l,

PO_4^{3-} -1,38 mg/l, NH_4^+-2,65 mg/l, pH-7,88, salinity of water 1747 mg/l, soluble oxygen 3,8 mg/l in water samples taken from Lake Khojasan.

Analysis results for soil sample from Lake Khojasan: $CaCO_3$-15, 29%, organic matters 21,40 g/kgdm, total phosphorus 42,88 mg/kgdm, total nitrogen 202 mg/kgdm, total sulphate 13, 85 mg/kgdm, total phosphate 190,6 mg/kgdm.

Analysis results for bottom sediments sample from Lake Khojasan: $CaCO_3$-4,72%, organic matters 100,49 g/kgdm, total phosphorus 4,87 mg/kgdm, total nitrogen 191 mg/kgdm, Sulphur 178 mg/kgdm, total Ca 9, 086 mg/kgdm, radiation 18 mkr/h.

CONCLUSION

Cleaning and regenerating the ecosystems of the lakes around Baku is very important: this will not only improve people's health, but also lay the foundation for reconstruction and environmental protection in the future.

With the support of the Korea Vegetation Growth Trust Fund and the World Bank, the city has already begun rehabilitation work at Hojasan Lake, which has significant potential for redevelopment. And because it is located above its associated water bodies, the water quality in Khojasan has a significant impact on the other three lakes. At the moment, international experts and specialists in the field of environmental protection are conducting research work on Lake Khojasan.

REFERENCES

1. I.I Mustafaev., M.A Salmanov., S.Yu Guseynov. *Absheron Lakes*, Ryuzgar, Baku, 2001
2. S.R Hajıyeva., T.I Aliyeva., M.N Yusifova. *The ecological state of Boyuk Shor lake of Azerbaijan*, Environmental Monitoring and Assessment, 192:780, p.1-11,2020
3. S.R Hajieva., Z.T Velieva., U.N Rustamova., Kh.L Rafieva., H.F Gadzhieva., N.M Jafarova., G.G Gullerli. *Heavy metals in the water ecosystems of the Absheron lakes as an indicator of anthropogenic impact*, Natural and technical sciences, No. 2, p. 92-96, 2020
4. V.N Maistrenko., R.Z Khamitov., G.K Budnikov. *Ecological and analytical monitoring of superecotoxicants*, Moscow: Chemistry, 1996

JOURNAL OF BAKU ENGINEERING UNIVERSITY - CHEMISTRY AND BIOLOGY
2023. Volume 7, Number 2 ***Pages 199-210***

UOT 582.282

AZƏRBAYCANDA *ASCOCHYTA* LIB. CİNSİ GÖBƏLƏKLƏRİ, ONLARIN TAKSONOMİK TƏRKİBİ VƏ SAHİB BİTKİLƏRİ

X.R.APBAYEVA, E.Ə.İSGƏNDƏRLİ, D.N.AĞAYEVA
Botanika İnstitutu, Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyi
Badamdar 40, AZ1004, Bakı, Azərbaycan
xapbayeva95@mail.ru

XÜLASƏ

Tədqiqat işində Azərbaycanda yayılmış *Ascochyta* Lib. (Didymellaceae, Pleosporales) cinsinə aid göbələklər araşdırılmışdır. Cinsin növlərinin dünyada çox geniş yayılmasına və öyrənilməsinə baxmayaraq ölkə üzrə yalnız təsadüfi tapılan nümunələr haqqında məlumatlar mövcuddur. Bunu nəzərə alaraq Azərbaycanda yayılmış *Ascochyta* növləri herbaridə saxlanılan və yeni toplanılmış nümunələrə əsasən morfoloji təhlil və təyin edilmiş, növ siyahısı dəqiqləşdirilmiş, sahib bitki ardıcıllığı müəyyən edilmişdir. Növlərin böyük əksəriyyəti meşə ağacları ilə assosiasiyadadır. Həmçinin araşdırılan növlər arasında kənd təsərrüfatı bitkilərinin parazitləri (*Ascochyta citri, Ascochyta citricola, Ascochyta solanicola, Ascochyta cucumeris*) də qeyd edilmişdir. Tədqiqat işinin nəticələri 40 göbələk növünün təsviri və bəzi növlərə aid illustrasiyalar, həmçinin cədvəl və histoqram şəklində təqdim olunmuşdur.

Açar sözlər: diaqnostika, konidi, morfologiya, ostiol, parazit, piknidi, sahib bitki, sitologiya, yayılma

FUNGI OF THE GENUS *ASCOCHYTA* LIB. IN AZERBAIJAN, THEIR TAXONOMIC COMPOSITION AND HOST PLANTS

ABSTRACT

In this study the fungi of the genus *Ascochyta* Lib. (Didymellaceae, Pleosporales) distributed in Azerbaijan were investigated. Although species of the genus are widely distributed and studied throughout the world, information within the country is scarce and refers to randomly found specimens. Based on specimens stored in the herbarium and newly collected ones, *Ascochyta* species distributed in Azerbaijan were analyzed, species were identified by morphology, the list of species was clarified, and the sequence of host plants was determined. Most species are associated with forest trees. Among the studied species, pathogens (*Ascochyta citri, Ascochyta citricola, Ascochyta solanicola, Ascochyta cucumeris*) of agricultural plants were also noted. The results of the research work were presented in the form of descriptions of 40 species of fungi and illustrations of some species, as well as table and histogram.

Key words: diagnostic, conidia, morphology, ostiole, parasite, pycnidia, host plant, cytology, distribution

ГРИБЫ РОДА *ASCOCHYTA* LIB. В АЗЕРБАЙДЖАНЕ, ИХ ТАКСОНОМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И РАСТЕНИЯ-ХОЗЯЕВА

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты исследования грибов рода *Ascochyta* Lib. (Didymellaceae, Pleosporales), распространенных в Азербайджане. Несмотря на то, что виды этого рода широко распространены по всему миру и довольно хорошо изучены, однако в Азербайджане информация о них скудна и относится к случайно найденным экземплярам. На основе образцов, хранящихся в гербарии и вновь собранных экземпляров по морфологическим признакам определены виды, уточнен их список, а также определена последовательность растений-хозяев. Большинство видов встречается в составе ассоциаций с лесными деревьями. Среди изученных видов отмечены патогены (*Ascochyta citri*, *Ascochyta citricola*, *Ascochyta solanicola*, *Ascochyta cucumeris*) сельскохозяйственных растений. Результаты исследований представлены в виде описаний 40 вида грибов и иллюстраций некоторых видов, а также таблиц и рисунков.

Ключевые слова: диагностика, конидии, морфология, остиола, паразит, пикниды, растение-хозяин, цитология, распространение

GİRİŞ

Fakultətiv göbələklərin diqqəti cəlb edən və ən böyük cinslərindən biri olan *Ascochyta* Lib. (Didymellaceae, Pleosporales) ilk dəfə 1830-cu ildə M.A. Libert tərəfindən müəyyən edilmişdir [1, 2, 3]. Bir çox mədəni və yabanı bitkilərin üzərində xəstəlik törədən və böyük iqtisadi itkilərə səbəb olan bu göbələklərin hazırda 1400 növü məlumdur və onlara dünyanın hər yerində rast gəlmək mümkündür [4, 5, 6]. Bu cinsə aid növlər anamorf quruluşlarla təmsil olunub, əsasən ostiola malik piknidilər, bir septalı, şəffaf və ya solğun rəngli konidilərlə xarakterizə olunur [2]. Silindrik, ovoid, ellipsoid və ya iyşəkilli sporlar düz və ya orta hissədən əyri olub, şəffaf və ya cüzi rənglidir [1]. Bu cins əsasən *Didymella* Sacc. teleomorflarla xarakterizə olunur, lakin bəzi növləri *Leptosphaeria* Ces. & De Not. (Pleosporales) və *Mycosphaerella* Johanson (Capnodiales) cinsləri ilə əlaqələndirilir [2].

Ascochyta cinsinin növləri bitkinin yerüstü orqanlarında ləkələr əmələ gətirirlər. Göbələyin kürəşəkilli və ya konusvari piknidiləri bitki toxumasına tam və ya qismən daxil olur [1]. *Ascochyta* və *Phoma* Sacc. cinslərinin hər ikisi Dothideomycetes sinfi daxilində Pleosporales sırasına aid olan polifiletik qruplardır. *Ascochyta* və *Phoma* növləri morfoloji və fizioloji xüsusiyyətləri bölüşür və bitkilərdə oxşar xəstəlik əlamətləri yaradırlar [7]. Sakkardo sistemində *Ascochyta* və *Phoma* yalnız konidilərin morfologiyasına əsasən fərqlənir; *Ascochyta* növləri iki və çox hüceyrəli konidilər əmələ gətirdiyi halda, *Phoma* üçün tək hüceyrəli konidilər xarakterikdir. Lakin, ikihüceyrəli konidilər Pleosporales sırası daxilində bir neçə üçün müstəqil olaraq dəfələrlə təkamül etmiş kimi görünür. Bu iki cinsin konidiogen hüceyrə tipləri ultrastruktur əsasında xarakterizə edilmişdir. Bununla belə, *Phoma* növlərinin konidial ontogenezi araşdırmaq mürəkkəb olaraq qalır. İki cinsi bir-birindən ayırmaq üçün etibarlı morfoloji əlamətlərin olmaması, eləcə də ətraf mühitə yüksək dərəcədə uyğunlaşma səbəbindən bu cinslərin sistematikası tam həll edilməmiş olaraq qalır [8]. Bu, son zamanlar həm *Ascochyta*, həm də *Phoma* adlarına malik bir çox növün qeyri-müəyyən taksonomik yerləşdirilməsi ilə nəticələnmişdir [7, 9] və məsələ hal-hazırda da mübahisəli olaraq qalır.

M.A. Libert *Ascochyta* cinsinə aid göbələkləri araşdırarkən 38 növ qeyd etmişdir. Sonralar 38 növün içərisində yalnız *A. pisi*, *A. cytis*, *A. viciae* növlərinin cinsə aid olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Bu cinsin öyrənilməsində W.G. Lasch, J.F. Klotsch, K.W.G.L. Fuckel və G.L. Rabenhorst kimi tədqiqatçıların da rolu danılmazdır [10]. Cinsin bir çox növləri P.A. Sakkardo tərəfindən araşdırılmışdır. V.A. Mel'nik "Определитель грибов рода *Ascocyta* Lib." monoqrafiyasında cinsin növlərinin 150-dən çox bitki fəsilələrində rast gəlindiyini və əsasən isə Caprifoliaceae, Chenopodiaceae, Compositae, Cruciferae, Gramineae, Labiatae, Leguminosae, Liliaceae, Ranunculaceae, Rosaceae, Solanaceae və Umbelliferae fəsilələri üzərində daha çox yayıldığını qeyd etmişdir [11].

Ascocyta göbələklərinin Azərbaycanda yayılması bir sıra tədqiqatçılar tərəfindən də araşdırılmış, ölkə üzrə ağac, kol və otlar üzərində təsadüf edilən növlər barədə məlumatlar verilmişdir [12, 13, 14]. Hazırki işin məqsədi Azərbaycanda qeydə alınmış *Ascochyta* cinsi növlərinin herbari materialları, yeni toplanılmış nümunələr, ədəbiyyat məlumatları əsasında

təhlil etmək və müasir taksonomik-nomenklatur dəyişiklikləri nəzərə alaraq cins daxilində növlərin statusunu və sahib bitki aralığını aydınlaşdırmaqdan ibarətdir.

TƏDQİQATIN MATERİAL VƏ METODU

Tədqiqat işinə AMEA Botanika İnstitutunun Mikoloji herbarisində (BAK) saxlanılan və yeni toplanılmış 50-dək herbari nüsxəsi cəlb edilmişdir. Nümunələr işıq mikroskopu (Nikon Eclipse E100, Japan) ilə müşahidə edilmiş və taksonların təyini üçün müvafiq təyinedicilərdən [10, 11] istifadə edilmişdir. Diaqnostik əhəmiyyətli strukturlar üçün hesablamalar hər 15-20 ölçmənin orta göstəricisi kimi aparılmışdır. Sahib bitki qrupları müasir filogenetik yanaşmalar nəzərə alınmaqla müəyyən edilmiş [15], bitki növlərinin statusu World Flora Online [16], göbələk növlərinin statusu isə Mycobank [17] bazasına əsasən dəqiqləşdirilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Ascocyta cinsinə aid göbələklərin morfologiyası araşdırılmışdır. Göbələk bitkinin səthində yerləşən ləkələrin üzərində səpələnmiş və ya yarpağın səthi boyu yayılmış, nizamlı konsentrik dairələrlə yerləşən, substrata tam, yarıbatmış və ya epifil piknidilərlə səciyyələnir. Piknidilər adətən müxtəlif formalı olub, kürəşəkilli, kürəşəkilli-yastı, mərciməkvaridir. Konidilər iki və çox hüceyrəli silindrik, uzunsov-ellipsoid, ellipsoid və ya iyşəkillidir. Qeyd edilənlərlə yanaşı ostiolun quruluşu, sporlar və s. kimi əlamətlər əsas götürülərək bütün herbari nüsxələrinin təhlil aparılmışdır. Növlərin qısa təsviri, toplanma yeri və sahib bitkiləri barədə məlumatlar aşağıda verilir.

1. *Ascochyta acericola* Massa, in Ferraris & Massa, Annls mycol. 10(3): 290 (1912).

Dairəvi ləkələr, solğun qırmızı kənarlı, quruyan çirkli qəhvəyidir. Piknidilər (98.4-)130-166(-250) μm çoxlu, qruplarla, kürəşəkilli-mərciməkvari, ostiol aydın, parenximatik kontekstdə, hər iki tərəfdə yuvarlaqlaşmış subsilindrikdir. Sporlar 10 x 3 μm, 1 septalı, zeytunşəkillidir. Yoxlanılıb: BAK 349, Şamaxı, Çuxuryurd kəndi, *Acer cappadocicum* Gled. üzərində (Şəkil 1. a-c).

2. *Ascochyta althaeina* Sacc. & Bizz., in Roumeguère, Fungi Selecti Galliaei Exs., Cent. 6: no. 2240 (1884).

Ləkələr çirkli qəhvəyi, tez-tez sarı haşiyəli, yarımdairəvidir. Piknidilər tam batmış, dairəvi. Sporlar 7-10 × 3.5-4 μm, uzunsov, hər iki tərəfi yuvarlaqlaşmış, 1 septalı, sıxılmış, rəngsizdir. Yoxlanılıb: BAK 356, Naxçıvan MR, Ordubad rayonu, Əndəmic kəndi, *Alcea tabrisiana* (Boiss. & Buhse) Iljin üzərində.

3. *Ascochyta australis* Speg., F. Arg. Pug. 2: no. 122.

Ləkələr səthi, geniş, 3-10 mm. diam., quru, boz-qəhvəyi, narıncı-kül rəngi haşiyələnmiş, piknidilər bitki toxumasına tam batmış, 90-100 μm diam., mərciməkvari, geniş ostiolludur. Sporlar 8-10 x 3-3.5 μm, ellipsoid, 1 septalı, orta hissədən bir qədər daralmış. Yoxlanılıb: BAK 360, Göygöl Dövlət Qoruğu, *Berberis integerrima* Bunge üzərində (Şəkil 1. ç-e).

4. *Ascochyta boltshauseri* Sacc., Z. PflKrankh. 1: 136 (1891).

Piknidilər əsasən epifil, səpələnmiş və ya qruplarla, bitki toxumasına tam batmış və ya yarı batmış, sarımtıl, oxra rəngindən solğun və ya tünd qəhvəyi rəngə, kürəşəkilli və ya mərciməkvari, diametri 200 (250) μm-ə qədər, dairəvi məsamələri 20-25 μm-ə qədərdir, kiçik

qaramtıl hüceyrələrlə əhatə olunmuşdur. Piknidi divarı nazikdir. Sporlar (12-)15-22 (25) × (3.5) 4-6 (7) μm, silindrik və ya uzunsov silindrik, hər iki ucu yuvarlaqlaşmış, düz və ya bəzən bir az əyilmiş, sıxılmış və ya bir qədər daralmışdır. Yoxlanılıb: BAK 361, Qusar, *Vicia narbonensis* L. üzərində (Şəkil 1. ə-g).

5. *Ascochyta buxina* Sacc., Michelia 1(no. 2): 169 (1878).

Qeyri-müəyyən ləkələr qurumuş və aşınmış; səpələnmiş piknidilər, nöqtəşəkilli; yumurtaşəkilli-iyşəkillidir. Sporlar 8 x 2.5 μm, 1 septalı, daralmamış, açıq zeytun yaşılıdır. Yoxlanılıb: BAK 365, Bakı, Mərdəkan, *Buxus sempervirens* L. üzərində.

6. *Ascochyta caricae* Rabenh., Bot. Ztg. 9(25): 455 (1851).

Qırmızı-qəhvəyi ləkələr; piknidilər yarıbatmış, qızılı-qəhvəyi, həlməşikvaridir. Sporlar iyşəkilli, yağ damcılı, polimorfdur. Yoxlanılıb: BAK 366, Astara, *Ficus carica* L. üzərində.

7. *Ascochyta citri* Penz., in Saccardo, Michelia 2(no. 8): 445 (1882).

Tünd qırmızı xətt ilə haşiyələnmiş ağ rəngli ləkələr; piknidilər çoxlu, səpələnmiş, nöqtəşəkilli, 150-180 μm diam., qəhvəyi, filamentli teksturalıdır. Sporlar 6.5-9 x 3-3.5 μm, ellipsoid, septasız və ya 1 septalı, daralmamış, solğun qəhvəyidir. Yoxlanılıb: BAK 370, Astara, *Citrus deliciosa* Ten. üzərində.

8. *Ascochyta citricola* McAlpine, Fungus Diseases of *Citrus* trees in Australia: 98 (1899).

Piknidilər səpələnmiş və ya kiçik qruplarla, kürəşəkilli, membranlı, 80-140 μm diam., papillat ostiol, 20 μm diam.-dir. Sporlar 9-11 x 3-4.5 μm, ensiz ellipsoid, şəffaf, 1 septalı, daralmamış, hər iki tərəfdən yuvarlaqlaşmışdır. Yoxlanılıb: BAK 371, Astara, *Citrus limon* (L.) Osbeck üzərində.

9. *Ascochyta coryli* Sacc. & Speg., Michelia 2, 1878: 162.

Piknidilər qəhvəyi, mərciməkvari, diametri 200 μm, məsaməlidir. Sporlar 10 × 2.5 μm, uzunsov-ellipsoid və ya silindrik, düz və ya bir qədər əyilmiş, sıxılmamışdır. Yoxlanılıb: BAK 374, Xaçmaz, *Corylus avellane* L. üzərində.

10. *Ascochyta cucumeris* Fautrey & Roum., Revue mycol., Toulouse 13(no. 50): 79 (1891).

Dairəvi ləkələr nizamsız, boz rəngə çevrilir, diametri 1 santimetr, sarı dairə ilə əhatə olunmuşdur. Piknidilər kifayət qədər böyük, ləkə altında və ya üzərində yayılmışdır. Sporlar 8-11 x 3 μm, çox sayda, şəffaf, silindrik, 1 septalıdır. Yoxlanılıb: BAK 375, Astara, *Cucurbita pepo* L. üzərində.

11. *Ascochyta crus-galli* Brunaud, Sphaerops. Char. 1889: 60.

Piknidilər dağınıq, qara, çox kiçikdir. Sporlar 10-14 × 3 μm, fuziformalı, hər iki ucu yuvarlaqlaşmış, sıxılmışdır. Yoxlanılıb: BAK 376, Zəngilan, *Crataegus caucasica* K. Koch. bitkisinin quruyan yarpaqlarında.

12. *Ascochyta daturae* Sacc., Michelia 1, 1878: 163.

Piknidilər epifil və sahib bitkilərin digər hissələrində, səpələnmiş və ya qruplarla, bəzən həddindən artıq çox və sonra bir neçə piknidi birləşir, yarı batmış və ya bəzən demək olar ki, səthi, açıqdan tünd qəhvəyi rəngə, kürəşəkilli və ya mərciməkvari, 80-300 μm diam., dairəvi məsamə ilə, diametri 25 μm-ə qədər, kiçik tünd hüceyrələrlə əhatə olunmuş, gövdə və meyvələrdə papillat ostiola malikdir. Piknidi divarı nazikdir. Sporlar 6-12 × 2.5-4 (4.5) μm, silindrik, bəziləri uzunsov-ellipsoid və ya bir qədər klavatvari, düz və ya bir qədər əyilmiş, mərkəzi hissədən daralmamış və ya bir qədər daralmışdır. Yoxlanılıb: BAK 441, Ağdam, *Solanum nigrum* L. üzərində.

13. *Ascochyta diplodina* Berl. & Bres., Annuario Soc. Alpinisti Trident. 14: 73 (1889).

Nizamsız solğun ləkələr, bəzən birləşən, kənarı az tünd olan, ləkələrdə səpələnmiş və ya kiçik qruplarla piknidilər, bitki toxumasına tam batmış, 300-350 μm diametrdə, sporlar çox saylı, slindrik, yalançı 1 septalı, 10-12 x 2.5-3 μm, şəffaf. Yoxlanılıb: BAK 378, Bakı, Botanika bağı, *Hedera helix* L. üzərində.

14. *Ascochyta elaeagni* Sacc., Michelia 2(no. 6): 109 (1880).

Ləkələr səthi, oxra rəngi haşiyələnmiş, piknidilər nöqtəşəkilli-mərciməkvari, dəlikli, 80-100 μm diam.-dir; iyşəkilli sporlar, 8-10 x 3.5-4 μm, 1 septalı, açıq zeytun yaşılıdır. Yoxlanılıb: BAK 379, Masallı, Viləş (Kalinovka) kəndi, *Elaeagnus angustifolia* L. üzərində.

15. *Ascochyta fraxinifolia* Siemaszko, Arch. Nauk Biol. Towarz. Nauk. Warszawsk. 1, 14, 1923: 32 (holotype LE!). – *A. jasminicola* Canonaco, Boll. Stud. Inform. Reale Giardino Colon. 14, 23, 1936: 15 (extr.).

Piknidilər səthi, bitki toxumasına qismən batmış, itən, qəhvəyi rəngdə, diametri 130-140 μm, dairəvi məsaməli. Piknidi divarı kifayət qədər qalındır. Sporlar 6-8 × 3-4 μm, ellipsoid, uzunsov-ellipsoid və ya oval, hər iki ucu yuvarlaqlaşmış, düz, daralmamış və ya bir qədər daralmışdır. Yoxlanılıb: BAK 389, Zəngilan, *Fraxinus excelsior* L. üzərində (Şəkil 1. ğ-x).

16. *Ascochyta graminicola* Sacc., Michelia 1(no. 2): 127 (1878).

Ləkələr zaman keçdikcə itir və ya bozlaşır, piknidilər qruplarla, nöqtəşəkilli və mərci-məkvari, diametri 100 μm. Sporlar uzunsov-oval, 15 × 3.5 μm, düz, 1 septalı, rəngsiz. Yoxla-nılıb: BAK 390, Masallı, Qızılağac kəndi, *Polypogon monspeliensis* Desf. üzərində (Şəkil 1. ı-j).

17. *Ascochyta hesperidearum* Penz. in Sacc., Michelia 2, 1880: 445.

Piknidi amfigen, səpələnmiş və ya qruplarla, qara rəngli, yarımkürəşəkilli, diametri 180-200 μm, dairəvi məsaməlidir. Sporlar 11-15 × 3-4 μm, uzunsov-iyşəkilli, sıxılmamış. Yoxla-nılıb: BAK 394, Astara, *Citrus limon* (L.) Osbeck üzərində.

18. *Ascochyta irpina* Sacc. & Trotter, Champignon Supérieurs du Maroc: 124 (1920).

Yuvarlaq ləkələr, səthi, ağımtıl, diametri 2-4 mm., dar qaramtıl xətt ilə əhatə olunmuşdur; kürəşəkilli-mərciməkvari piknidilər, 80-100 μm diametrli, qaramtıl; yuvarlaq bir məsamə ilə perforasiya edilmişdir; uzunsov-iyşəkilli sporlar 7-11 x 3-3.5 μm, hər iki tərəfi küt, dik, 1 sep-talı, daralmamış, qəhvəyidir. Yoxlanılıb: BAK 396, İsmayıllı, *Fagus orientalis* Lipsky üzərində.

19. *Ascochyta juglandis* (J.V. Almeida & Sousa da Câmara) Traverso & Spessa, Bol. Soc. Brot. 25, 1910:130. – *Diplodina juglandis* Brunaud sensu J.V. Almeida & Sousa da Câmara in J. V. Almeida, Contrib. Mycoflora Portug. 1903: 36.

Bu adın bazionimi *Diplodina juglandis* J.V. Almeida və Sousa da Câmara kimi göstərilmişdir, lakin Almeida (1903) yalnız *D. juglandis* Brunaud növündən bəhs etmişdir. Bununla belə, sonuncu müəllif tərəfindən bu növün təsviri *D. juglandis* Brunaud növünün ilkin diaqnozundan kəskin şəkildə fərqlənir. Almeida (1903) şübhəsiz ki, Portuqaliyada toplanmış fərqli bir göbələyi tədqiq etmişdir. Yuxarıda göstərilən birləşmə ICBN ilə ziddiyyət təşkil edir. Traverso və Spessa-nın orijinal materialı mövcud deyildi. Buna görə də, müvafiq göbələklərin taksonomiyası ilə bağlı yekun nəticə hələ mümkün deyil. Yoxlanılıb: BAK 397, Zaqatala, Danaçı kəndi, *Juglans regia* L. üzərində.

20. *Ascochyta kleinii* Bubák, Növ. Közl., Beibl 6(4): (45) (1907).

Piknidilər tam batmış, sarımtıl rəngli, kürəşəkilli, diametri 100-200 μm, kiçik papillat ostiol və dairəvi məsamə ilə əhatə olunmuş, kiçik qaramtıl hüceyrələrlə əhatə olunmuşdur. Piknidi

divarı nazikdir. Sporlar 13-18 × 2,5-3 μm, silindrik, hər iki ucu yuvarlaqlaşmış, düzdür. Yoxlanılıb: BAK 398, Bərdə, *Calystegia* sp. üzərində (Şəkil 1. k-m).

21. *Ascochyta lathyri* Trail, Scott. Naturalist (Perth) 3, 1887: 87.

Ləkələr yarpağın səthi boyunca yayılmış, piknidilər çoxlu sayda, yarımkürəşəkilli, 50-100 μm diam.-dir. Sporlar 8-10 × 2,5 μm, silindrik, hər iki ucu kütdür. Yoxlanılıb: BAK 1418, Kəlbəcər, *Lathyrus aphaca* L. üzərində.

22. *Ascochyta laurina* Tassi, Atti R. Accad. Fisiocrit. Siena, Sér. 4 8: 550 (1897) [1896].

Ləkələr dəyişkən formalıdır, əsasən kənarlara doğru yerləşir, quru-ağımtıl, qırmızı nazik xətt ilə haşiyələnmiş; piknidilər səpələnmiş, nöqtəşəkilli, mərciməkvari, 120-130 μm diam., əvvəlcə örtülmüş, sonradan dağılan, dar ağızcıqlı, kül rəngidir. Sporlar 6-7.5 x 2-2.5 μm, ellipsoid, 1 septalı, cüzi daralmış, şəffaf və ya açıq zeytunidir. Yoxlanılıb: BAK 400, Bərdə, *Laurus nobilis* L. üzərində.

23. *Ascochyta ligustri* Sacc. & Speg., Michelia 1, 1878: 165.

Piknidilər əsasən səthi, bərabər səpələnmiş, bitki toxumasına qismən batmış, zeytunşəkilli, tünd qəhvəyi və ya demək olar ki, qara, kürəşəkilli, mərciməkvari, bəzən mərkəzdə sıxılmış, diametri 90-200 μm., dairəvi məsamə ilə, diametri 20 μm-ə qədərdir. Piknidi divarı nazikdir. Sporlar 6-10 × 2-3 μm, ellipsoid, hər iki ucu yuvarlaqlaşmış, düz, bəzən bir qədər əyilmiş, daralmamış və ya bir qədər daralmışdır. Yoxlanılıb: BAK 401, Bakı, Botanika bağı, *Ligustrum japonicum* Thunb. üzərində.

24. *Ascochyta mali* Ellis & Everh., Bull. Torrey bot. Club 27(2): 56 (1900).

Ləkələr ağac qabıqı üzərində dairəvi, 0,5-1 sm diametrdə basıq, solğun kərpici-qırmızı, haşiyə nazik, sərbəst, bəzən xeyli genişlənərək 2 sm-ə çatır. Piknidilər əvvəlcə tək, dairəvi ləkənin mərkəzində substratdan qalxır, tədricən eyni ləkədə 2-4 və ya daha çox səpələnmişdir: Sporlar 6-8 x 2.5-3.5 μm, uzunsov və ya uzunsov-ellipsoid, yarımşəffaf, 1 septalıdır. Yoxlanılıb: BAK 402, Lənkəran, *Malus sylvestris* (L.) Mill. üzərində.

Qeyd: Saccardoya görə bəzən eyni ləkənin üzərində *Ascochyta* cinsindən fərqli olaraq septasız sporları olan *Phoma* (*P. ambigua* Sacc.) və yaxud 20-27 x 1.25-1.5 μm sapvari sporlu *Phlyctaena* (*P. mali* E. & E.) növünə təsadüf edilir.

25. *Ascochyta mori* Maire, Ann. Mycol. 11, 1913: 354.

Piknidilər çox deyil, dağınıq, yarıbatmış, sarımtıl-qəhvəyi, bəzən qəhvəyi, mərciməkvari, mərkəzdə bir qədər sıxılmış, diametri 40-175 μm, qeyri-müəyyən məsaməli, diametri 15-30 μm, kiçik tünd rəngli hüceyrələrlə əhatə olunmuşdur. Sporlar (6.5) 8-11 × 2-3 μm, silindrik, bəzən uzunsov-ellipsoid, düz və ya bir qədər əyilmiş, bəzən çox solğun yaşılımtıl rənglidir. Yoxlanılıb: BAK 404, Lənkəran, *Morus alba* L. bitkisi üzərində, çox vaxt *Septogloeum mori* Briosi & Cavara ilə birlikdə.

26. *Ascochyta oleae* Scalia, Atti Accad. Giorn. di Sci. Natur., Catania, Ser. IV 13: 42 (1900).

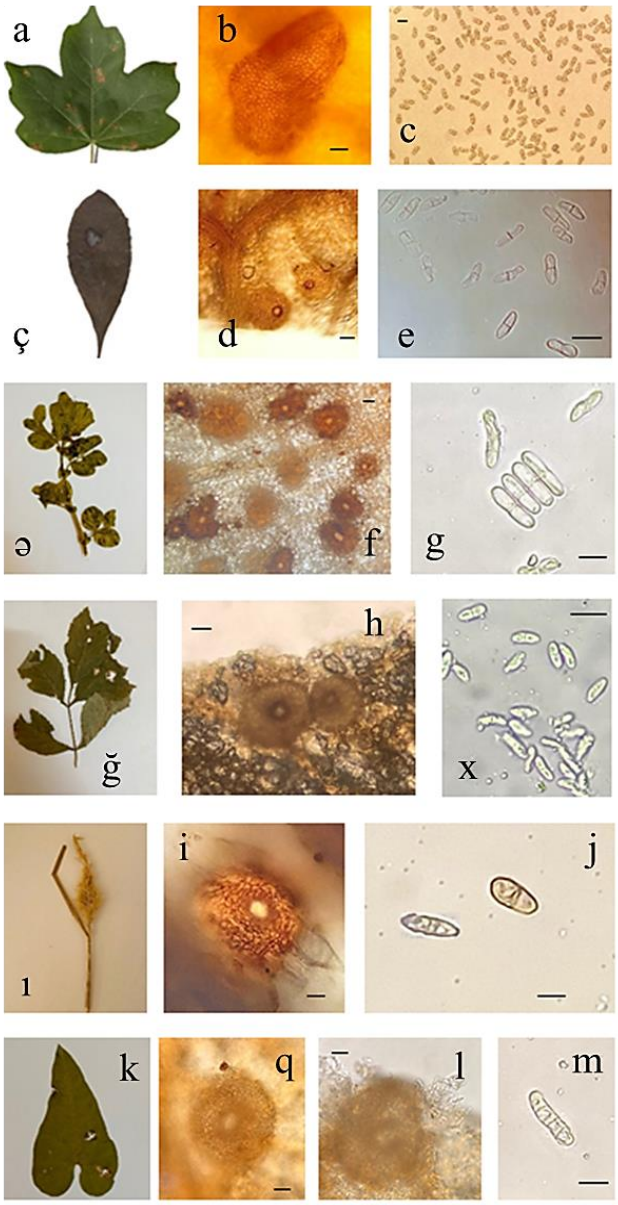
Səthi ləkələr, piknidilər 140-160 x 180-195 μm, səpələnmiş, nadir hallarda qruplarla, qara rəngli, bitki toxumasına qismən batmış, yarımkürəşəkilli-yastıdır. Sporlar 7.5-11 x 3.5-5 μm, uzunsov, ilkin olaraq davamlı, şəffaf, açıq zeytunidir. Yoxlanılıb: BAK 406, Bakı, Botanika bağı, *Olea europaea* L. üzərində.

27. *Ascochyta orni* Sacc. & Speg., Michelia 1, 1878: 168.

Piknidilər amfigen, bir qədər itən, kürəşəkilli, 200 μm diam.-dir. Sporlar 10-11 × 2-2.5 μm, yumurtaşəkilli-iyşəkilli, daralmamış və ya bir qədər daralmış, demək olar ki, şəffafdır. Yoxlanılıb: BAK 411, Zəngilan, *Fraxinus excelsior* L. yarpaqlarında.

28. *Ascochyta paliuri* Sacc., Michelia 1, 1878: 166. – *A. rhamni* Lebedeva, Bot. Mat. Inst. Spor. Rast. Gl. Bot. Sada RSFSR 1, 10, 1922: 146 (holotype LE!). – *A. rhamni* W.B. Cooke & C.G. Shaw, Mycologia 44, 1952: 799.

Piknidilər əsasən səthi, səpələnmiş və ya qruplarla, tam batmış, solğun qəhvəyi və ya qəhvəyi, kürə və ya bəzən mərciməkvari, diametri 100-200 (300) µm, dairəvi məsamə ilə, diametri 20 µm-ə qədər, kiçik qara hüceyrələrlə əhatə olunmuş, bəzən kiçik papillat ostiola malikdir. Piknidi divarı nazikdir. Sporlar 7-12 × 3-4 µm, silindrik, hər iki ucu yuvarlaqlaşmış, düz, bəzən bir az əyilmiş, daralmamış və ya bir qədər daralmışdır. Yoxlanılıb: BAK 412, Kəlbəcər, *Rhamnus cathartica* L. üzərində.



Şəkil 1. Ot, ağac və kol bitkiləri üzərində yayılmış *Ascochyta* göbələkləri: *Acer* sp. üzərində *A. acericola* Massa: a) simptomatik əlamətlər, b) parçalanmış vəziyyətdə piknidi, c) sporlar; *Berberis integerrima* Bunge üzərində *A. australis* Speg.: ç) simptomatik əlamətlər, d) piknidilər, e) sporlar; *Vicia narbonensis* L. üzərində *A. boltshauseri* Sacc.: ə) simptomatik əlamətlər, f) piknidilər, g) sporlar; *Fraxinus excelsior* L. üzərində *A. fraxinifolia* Siemaszko: ğ) simptomatik əlamətlər, h) piknidilər, x) sporlar; *Polypogon monspeliensis* Desf. üzərində *A. graminicola* Sacc.: ı) simptomatik əlamətlər, i) piknidi, j) sporlar; *Calystegia sepium* (L.) R.Br. üzərində *A. kleinii* Bubák: k) simptomatik əlamətlər, q-l) piknidi, m) 3 septalı spor. Miqyas:

29. *Ascochyta pallida* Kabát & Bubák, Hedwigia 47: 357 (1908).

Ləkələr hər iki tərəfdən aydın görünür, dairəvi və ya qeyri-müntəzəm, açıq oxradan açıq qəhvəyi rəngə qədər, məhdud olmayan, müxtəlif ölçülü, tez-tez birləşən və yarpağın daha böyük hissələrini, xüsusən də yarpağın kənarlarını əhatə edir. Meyvə cismi əsasən səpələnmiş, bəzən qruplarla, bitki toxumasına tam batmış, hər iki tərəfdən bir qədər çıxıntılı, kiçik, bir qədər tünd, papillaşəkilli məsaməli, kürəşəkilli yastı, solğundan qəhvəyiyə qədər, 100-190 μm diametrdə, çox böyük, iri hüceyrəli, solğun qəhvəyidir. Sporlar 6-9 x 3-4 μm, silindrik, uzunluğu hər iki tərəfi yuvarlaqlaşmış, düz, nadir hallarda əyilmiş, ortada eninə divarı olan, daralmamış və ya bir qədər daralmış, şəffafdır. Yoxlanılıb: BAK 1414, Laçın, Zabux kəndi, *Acer* sp. üzərində.

30. *Ascochyta pedicularis* (Rostr.) Arx, Verh. K. ned. Akad. Wet., tweede sect. 51(3): 116 (1957).

Piknidilər çoxlu, dağınıq, tam batmış, qəhvəyidən tünd qəhvəyi və ya demək olar ki, qara rəngdə, kürəşəkilli və ya konusvari, diametri 180-360 μm, dairəvi məsamə, diametri 50 μm -ə qədər, papillaşəkilli ostiola malikdir. Piknidi divarı qalındır. Sporlar (10) 12-24 (26) × (2,7) 3-4,5 (5) μm, silindrik, bəziləri uzunsov-ellipsoid, hər iki ucu yuvarlaq, bəzən bir ucu bir qədər daralmış, düz, bəzən bir az əyilmiş, sıxılmamışdır. Yoxlanılıb: BAK 413, Naxçıvan MR, Şahbuz rayonu, Kükü kəndi, *Pedicularis sibthorpii* Boiss. üzərində.

31. *Ascochyta plantaginicola* Melnik, Nov. Sist. Niz. Rast. 1970: 249.

Piknidilər əsasən epifil, tam batmış, sarı-qəhvəyi, mərciməkvari, bəzən mərkəzdə sıxılmış, diametri 90-160 μm, dairəvi məsamə, 20-25 μm diametrdə, kiçik tünd hüceyrələrlə əhatə olunmuş, bəzən kiçik papillat ostiol ilə əhatə olunmuşdur. Piknidi divarı nazikdir. Sporlar 6-12 × 2,5-4,5 μm, silindrik və ya demək olar ki, ellipsoid, hər iki ucu dairəvi, düz, çox nadir hallarda bir az əyilmiş, sıxılmamışdır. Yoxlanılıb: BAK 426, Ağdərə, *Plantago major* L. üzərində.

32. *Ascochyta quercus* Sacc. & Speg., Michelia 1, 1878: 162. Fig. 37, p. 80.

Piknidilər epifil, səpələnmiş, bitki toxumasına tam batmış, solğundan tünd qəhvəyi rəngə qədər, mərciməkvari, diametri 120-150 μm, dairəvi məsamə 15-25 μm diam.-dir. Piknidi divarı nazikdir. Sporlar 7-14 × 3-4.5 μm, silindrik və ya uzunsov-ellipsoid, hər iki ucu geniş dairəvi, düz, sıxılmamışdır. Yoxlanılıb: BAK 433, 434, Şamaxı, Xaçmaz, Yalama kəndi, *Quercus petraea* subsp. *iberica* (Steven ex M. Bieb.), *Quercus longipes* Steven (current: *Quercus robur* subsp. *pedunculiflora* (K. Koch) Menitsky) üzərində.

33. *Ascochyta quercus-ilicis* Güssow, J. Bot., Lond. 46: 123 (1908).

Piknidilər səpələnmiş, bir qədər konusvari, nöqtəşəkilli, qaramtıl yaşıl, yarpaqların aşağı səthində böyüyür, diametri 110-130 μm, ulduzvari tüklərlə örtülür. Sporlar 12-14 x 3-4 μm, mizraq şəkilli, 1 septalı, ortada bir qədər daralmış, şəffafdan açıq yaşıl rəngə qədərdir. Yoxlanılıb: BAK 432, Botanika Bağı, *Quercus helferiana* A.DC. üzərində.

34. *Ascochyta sophorae* Allesch., Hedwigia 36(Beibl.): (163) (1897).

Səpələnmiş piknidilər; bitki toxumasına tam batmış, qara rənglidir. Subsilindrik sporlar təqribən 10-14 x 2 μm, hər iki tərəfdən küt, 1 septalı, daralmamış, yarımşəffafdır. Yoxlanılıb: BAK 443, Bakı, Botanika bağı, *Styphnolobium japonicum* (L.) Schott üzərində.

35. *Ascochyta stellariae* Fautrey, Rev. Mycol. (Toulouse) 18, 1896: 68 (isotype LEP!). Fig. 25, p. 68.

Piknidilər epifil, bərabər səpələnmiş, tam batmış, solğun qəhvəyi, kürəşəkilli, diametri 180 μm-ə qədər, dairəvi məsamə ilə, 25-30 μm diametrli, kiçik qaramtıl hüceyrələrlə əhatə olunmuşdur. Piknidi divarı çox nazik, incədir. Konidilər geniş iyşəkilli və ya silindrik, hər iki ucu incə, lakin dairəvi, düz, sıxılmamış, 12-23 × 4.5-6 μm. Yoxlanılıb: BAK 448, Bakı, Botanika bağı, *Stellaria media* (L.) Cyr. üzərində.

36. *Ascochyta tremulae* Thüm., Fungi austr. exsicc.: no. 82 (1871)

Ləkələr kiçik, yuvarlaq, tünd haşiyəlidir. Sporlar 12-20 x 3-5 μm ölçülüdür. Yoxlanılıb: BAK 453, Xaçmaz, Yalama kəndi, *Populus alba* L. üzərində.

37. *Ascochyta tussilaginis* Oudem., Hedwigia 37, 1898: 178.

Piknidilər əsasən epifil və gövdələrində, səpələnmiş və ya bəzən kiçik qruplarla, gövdələrində daha bərabər səpələnmiş, yarı batmış, solğundan tünd qəhvəyiyə qədər, gövdələrdə demək olar ki, qara, kürəşəkilli, diametri 70-150 μm, dairəvi məsamə ilə, gövdələrdə tez-tez kiçik papillat ostiol ilə xarakterizə olunur. Sporlar 8-15 (18) × 3-4 (4.5) μm, silindrik, bəzi uzunsov-ellipsoid və ya bir qədər klavatvari, hər iki ucu yuvarlaqlaşdırılmış, düz və ya bəzən bir qədər əyilmiş, mərkəzi hissədən daralmamış və ya bir qədər daralmışdır. Yoxlanılıb: BAK 1413, Laçın, *Tussilago farfara* L. üzərində.

38. *Ascochyta ventricosa* Penz. & Sacc., Atti Inst. Veneto Sci. lett., ed Arti, Sér. 6 2(5): 657 (1884).

Piknidilər kiçik, kürəşəkilli-mərciməkvari, basıq, nazik membran kontekstli, qəhvəyi, 130-140 μm diam.-dir. Sporlar 7-9 x 4.5-6 μm, ellipsoid və ya yumurtaşəkilli, ventrikozlu, çox aydın orta çəpərli, 1 septalı, sıxılmamış, hər iki tərəfi yuvarlaqlaşmış, açıq qəhvəyidir. Yoxlanılıb: BAK 456, Lənkəran, *Gleditsia caspia* Dst. üzərində.

39. *Ascochyta viciae* Lib., Pl. Crypt. Ard.: no. 356 (1837) (isotype LE!).

Piknidilər epifil və sahib bitkilərin digər hissələrində, bərabər səpələnmiş və ya bəzən qruplarla, tez-tez 2-3 piknidi birləşmiş, tam və ya batmış, solğun qəhvəyi və ya qəhvəyi, bəzən demək olar ki, qara, kürəşəkilli və ya lentiformalı, 250-ə qədər μm diam., bəzən diametri 630 μm-ə qədər, dairəvi məsaməli, kiçik qaramtıl hüceyrələrlə əhatə olunmuşdur. Piknidi divarı nazikdir. Sporlar 12-17 × 3-5 μm, silindrik, bəzən uzunsov formalı, hər iki ucu yuvarlaqlaşmış, düz və ya bəzən bir az əyilmiş, az və ya çox daralmışdır. Yoxlanılıb: BAK 462, Naxçıvan MR, Ordubad rayonu, Ordubad şəhəri, *Vicia narbonensis* L. üzərində.

40. *Ascochyta violae* Sacc. & Speg., Michelia 1, 1878: 163.

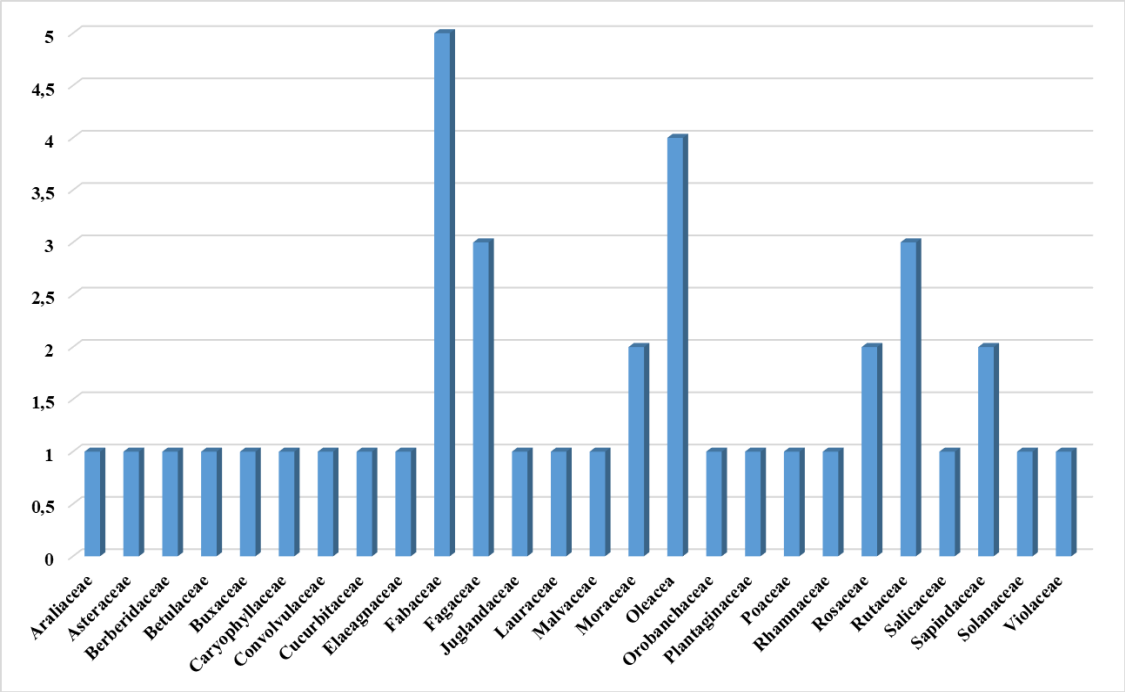
Piknidilər dağınıq, qəhvəyi, kürəşəkilli, diametri 180-200 μm, məsaməli, kiçik tünd hüceyrələrlə əhatə olunmuşdur. Sporlar 15-18 × 3.5-4 μm, iyşəkilli, daralmamışdır. Yoxlanılıb: BAK 463, Şamaxı, Çuxuryurd kəndi, *Viola* sp. üzərində.

Tədqiqat işində *Ascochyta* cinsinə aid göbələklərin sahib bitkiləri araşdırılmışdır. Təyin edilmiş növlərin sahib bitkiləri 12-i ot, səkkizi kol və 20-i ağac olmaqla 40 növ olaraq müəyyənləşdirilmişdir. Bu göbələklərin bütövlükdə 16 sıraya (Apiales, Asterales, Buxales, Caryophyllales, Cucurbitales, Fabales, Fagales, Lamiales, Laurales, Malpighiales, Malvales, Poales, Ranunculales, Rosales, Sapindales, Solanales) aid 26 fəsilə, 34 cins, 39 bitki növü üzərində patogenlik etdiyi müəyyənləşdirilmişdir (Cədvəl 1, Şəkil 2).

Sahib bitkilər araşdırılarkən göbələklərin fəsilələr üzrə yayılmasına xüsusi diqqət yetirilmiş, müəyyən edilmişdir ki, Fabaceae (*Ascochyta boltshauseri*, *Ascochyta lathyri*, *Ascochyta sophorae*, *Ascochyta ventricosa*, *Ascochyta viciae*), Oleaceae (*Ascochyta fraxinifolia*, *Ascochyta ligustri*, *Ascochyta oleae*), Fagaceae (*Ascochyta irpina*, *Ascochyta quercus-ilicis*, *Ascochyta quercus*) və Rutaceae (*Ascochyta citri*, *Ascochyta citricola*, *Ascochyta hesperidearum*) fəsilələrinə aid bitkilər üzərində patogenlik edən göbələklərin növ sayı baxımından üstünlük təşkil edirlər.

Cədvəl 1. *Ascocyhta* cinsi göbələklərin sahib bitki aralığı.

№	Sıra	Fəsilə	Cins	Növ
1	Laurales	Lauraceae	*Laurus* L.	*Laurus nobilis* L.
2	Poales	Poaceae	*Polypogon* Desf.	*Polypogon monspeliensis* Desf.
3	Ranunculales	Berberidaceae	*Berberis* L.	*Berberis integerrima* Bunge
4	Buxales	Buxaceae	*Buxus* L.	*Buxus sempervirens* L.
5	Fabales	Fabaceae	*Gleditsia* L.	*Gleditsia caspia* Dst.
			Lathyrus L.	*Lathyrus aphaca* L.
			Styphnolobium Schott	*Styphnolobium japonicum* (L.) Schott
			Vicia L.	*Vicia* sp. *Vicia narbonensis* L.
6	Rosales	Rosaceae	*Crataegus* L.	*Crataegus caucasica* K. Koch.
			Malus Mill.	*Malus sylvestris* (L.) Mill.
		Elaeagnaceae	*Elaeagnus* L.	*Elaeagnus angustifolia* L.
		Rhamnaceae	*Rhamnus* L.	*Rhamnus cathartica* L.
		Moraceae	*Ficus* L.	*Ficus carica* L.
			Morus L.	*Morus alba* L.
7	Fagales	Fagaceae	*Fagus* L.	*Fagus orientalis* Lipsky
			Quercus L.	*Quercus helferiana* A. DC. *Quercus petraea* subsp. *iberica* (Steven ex M. Bieb.) Krassiln. *Quercus robur subsp. pedunculiflora* (K. Koch) Menitsky
		Betulaceae	*Corylus* L.	*Corylus avellane* L.
		Juglandaceae	*Juglans* L.	*Juglans regia* L.
8	Cucurbitales	Cucurbitaceae	*Cucurbita* L.	*Cucurbita pepo* L.
9	Malpighiales	Violaceae	*Viola* L.	*Viola* sp.
		Salicaceae	*Populus* L.	*Populus alba* L.
10	Sapindales	Sapindaceae	*Acer* L.	*Acer cappadocicum* Gled. *Acer* sp.
		Rutaceae	*Citrus* L.	*Citrus deliciosa* Ten. *Citrus limon* (L.) Osbeck
11	Malvales	Malvaceae	*Alcea* L.	*Alcea tabrisiana* (Boiss. & Buhse) Iljin
12	Caryophyllales	Caryophyllaceae	*Stellaria* L.	*Stellaria media* (L.) Cyr.
13	Solanales	Convolvulaceae	*Calystegia* R.Br.	*Calystegia* sp.
		Solanaceae	*Solanum* L.	*Solanum nigrum* L.
14	Lamiales	Oleaceae	*Fraxinus* L.	*Fraxinus excelsior* L.
			Ligustrum L.	*Ligustrum japonicum* Thunb.
			Olea L.	*Olea europaea* L.
		Plantaginaceae	*Plantago* L.	*Plantago major* L.
		Orobanchaceae	*Pedicularis* L.	*Pedicularis sibthorpii* Boiss.
15	Asterales	Asteraceae	*Tussilago* L.	*Tussilago farfara* L.
16	Apiales	Araliaceae	*Hedera* L.	*Hedera helix* L.
Cəmi	16	26	34	39



Şəkil 2. *Ascochyta* cinsinə aid göbələklərin patogenlik etdiyi bitki fəsilələri üzrə say dinamikası.

Sahib bitkilər arasında bəzi növlər təsərrüfat əhəmiyyəti kəsb edir. Onlardan *Citrus* L. cinsinə aid növlərdə təsadüf edilən, Azərbaycanda da qeydə alınmış *Ascochyta citri* və *Ascochyta citricola* bitkilər üzərində ciddi xəstəlik törədicisi hesab edilməsə də, *Ascochyta corticola* McAlpine ciddi patogen hesab edilir. Bu növ Azərbaycanda qeydə alınmamışdır. *Solanum nigrum* və *Cucurbita pepo* üzərində üzərində qeydə alınmış *Ascochyta solanicola*, *Ascochyta cucumeris* növləri bütün dünyada geniş yayılmış ciddi patogenlər hesab olunurlar. Bu növlər Azərbaycanda yalnız bir sahib bitki üzərində qeydə alınmaqlarına baxmayaraq, onların dünya üzrə sahib bitki aralığı olduqca genişdir. *Ascochyta cucumeris* növü demək olar ki, bütün Cucurbitaceae fəsiləsinə aid bitkilərdə qeydə alınmışdır [11]. Ağac bitkiləri üzərində daha çox növə təsadüf edilir ki, onlardan *Ascochyta quercus* bütün Avropa üzrə obliqat parazit hesab edilir.

YEKUN

Ascochyta cinsi ilk dəfə müəyyən edildiyi gündən hal-hazıradək bir çox tədqiqatçılar tərəfindən araşdırılmışdır. Fabaceae, Cucurbitaceae və digər fəsilələrə aid mühüm sahib bitkilər üzərində iqtisadi əhəmiyyətli parazitlər olan bu göbələklərin fiziologiyası və biologiyasına dair ədəbiyyatlar kifayət qədər çoxdur. Lakin, buna baxmayaraq onların molekulyar-genetik, karioloji, sitoloji tədqiqatlar əsasında öyrənilməsinə dair məlumatlara praktiki olaraq rast gəlinmir [11]. Dünyanın demək olar ki, hər yerində geniş yayılmış askoxitoz törədicilərinin səbəb olduğu xəstəliklər nəzərə alınarsa bu göbələklərin öyrənilməsinin aktual olduğunu qeyd etmək olar. Bu baxımdan cinsin növləri istər dünyada, istərsə də ölkəmizdə yeni metodlar əsasında dərindən öyrənilməlidir. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, *Ascochyta* cinsi *Phoma* cinsi ilə oxşar əlamətləri paylaşır və bir sıra növlərin statusu hələ də tam dəqiqləşməmişdir. Bu işin məqsədi *Ascochyta* cinsinin növ siyahısını tərtib etmək və onların sahib bitkilərini araşdırmaqla ölkəmizdə gələcək tədqiqatlar üçün ilk zəmin yaratmaqdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Bahçecioğlu Z., Kabaktepe Z. (2013) Checklist of *Ascochyta* (Pleosporales, Ascomycota) Species found in Turkey. *Forestist*, 63: 47-49.
2. Połeć E., Ruszkiewicz-Michalska M. (2011) Some interesting species of the genus *Ascochyta*. *Acta Mycologica,* 46(2): 187-200.
3. Kosiada T. (2012). *In vitro* growth of some species of *Ascochyta* Lib., *Central European Journal of Biology*, 7(6): 1076–1083. doi:10.2478/s11535-012-0095-3.
4. Peever T.L., Barve M.P., Stone L.J., Kaiser W.J. (2007) Evolutionary relationships among *Ascochyta* species infecting wild and cultivated hosts in the legume tribes *Cicereae* and *Vicieae*. *Mycologia*, 99(1): 59-77. doi:10.3852/mycologia.99.1.59.
5. Bretag T.W., Keane P.J., Price T.V. (2006) The epidemiology and control of ascochyta blight in field peas: a review. *Australian Journal of Agricultural Research,* 57(8): 883-902. doi:10.1071/AR05222.
6. Jayasiri S.C., Hyde K.D., Jones E.B.G., Jeewon R., Ariyawansa H.A., Bhat J.D., Camporesi E., Kang J.C. (2017) Taxonomy and multigene phylogenetic evaluation of novel species in *Boeremia* and *Epicoccum* with new records of *Ascochyta* and *Didymella* (Didymellaceae). *Mycosphere*, 8(8): 1080-1101, Doi 10.5943/mycosphere/8/8/9
7. Aveskamp M.M., de Gruyter J., Woudenberg J.H.C., Verkley G.J.M. & Crous P.W. (2010) Highlights of the Didymellaceae: A polyphasic approach to characterise *Phoma* and related pleosporalean genera. *Studies in Mycology,* 65: 1–60.
8. Boerema G.H., Bollen G.J. (1975) Conidiogenesis and conidial septation ads differentiating criteria between *Phoma* and *Ascochyta*. *Persoonia*, 8: 111–144.
9. Aveskamp M.M., de Gruyter J., Crous P.W. (2008) Biology and recent developments in the systematics of *Phoma*, a complex genus of major quarantine significance. *Fungal Diversity*, 31: 1–18.
10. Мельник В.А. Определитель грибов рода *Ascocyta* Lib., Ленинград: Изд. наук., 1977, 246 с.
11. Melnik V.A., Braun U., Hagedor G. (2000) Key to the fungi of the genus *Ascochyta* Lib. (Coelomycetes). Berlin: Parey Buchverlag, 379: 1-192.
12. Ахундов Т.М. (1979) Микофлора Нахичеванской АССР. Баку: Элм, 168 с.
13. Мехтиева Н.А. (1956) Материалы к микофлоре Куба-Хачмасского массива. *Изв. АН Азерб. ССР*, 12(3):117-131.
14. Шипинова С.И. (1954) Краткий обзор болезней овощебахчевых культур в основных овощеводческих районах Азербайджанской ССР. *Изв. АН Азерб. ССР*, 2: 67-75.
15. The Angiosperm Phylogeny Group (2016) An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG IV. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 181:1-20.
16. World Flora Online: http://www.worldfloraonline.org.
17. Mycobank: https://www.mycobank.org.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

1. "The Baku Engineering University Journal-Chemistry and Biology" accepts original unpublished articles and reviews in the research field of the author.
2. Articles are accepted in English.
3. File format should be compatible with **Microsoft Word** and must be sent to the electronic mail (**journal@beu.edu.az**) of the Journal. The submitted article should follow the following format:

- Article title, author's name and surname
- The name of workplace
- Mail address
- Abstract and key words

4. The title of the article should be in each of the three languages of the abstract and should be centred on the page and in bold capitals before each summary.
5. **The abstract** should be written in **9 point** type size, between **100** and **150** words. The abstract should be written in the language of the text and in two more languages given above. The abstracts of the article written in each of the three languages should correspond to one another. The keywords should be written in two more languages besides the language of the article and should be at least three words.
6. . **UDC** and **PACS** index should be used in the article.
7. The article must consist of the followings:

- Introduction
- Research method and research
- Discussion of research method and its results
- In case the reference is in Russian it must be given in the Latin alphabet with the original language shown in brackets.

8. **Figures, pictures, graphics and tables** must be of publishing quality and inside the text. Figures, pictures and graphics should be captioned underneath, tables should be captioned above.
9. **References** should be given in square brackets in the text and listed according to the order inside the text at the end of the article. In order to cite the same reference twice or more, the appropriate pages should be given while keeping the numerical order. For example: [7, p.15].

Information about each of the given references should be full, clear and accurate. The bibliographic description of the reference should be cited according to its type (monograph, textbook, scientific research paper and etc.) While citing to scientific research articles, materials of symposiums, conferences and other popular scientific events, the name of the article, lecture or paper should be given.

Samples:

a) ***Article:*** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure af monomerrik and dimeric conapeetes of carnosine üith zinc,* Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010

b) ***Book:*** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002

c) ***Conference paper:*** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information – Commu-nication Technologies in Science and education. II International Conference."*Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Bakı, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391*

References should be in 9-point type size.

10. The margins sizes of the page: - Top 2.8 cm. bottom 2.8 cm. left 2.5 cm, right 2.5 cm. The article main text should be written in Palatino Linotype 11 point type size single-spaced. Paragraph spacing should be 6 point.
11. The maximum number of pages for an article should not exceed 15 pages
12. The decision to publish a given article is made through the following procedures:

- The article is sent to at least to experts.
- The article is sent back to the author to make amendments upon the recommendations of referees.
- After author makes amendments upon the recommendations of referees the article can be sent for the publication by the Editorial Board of the journal.

YAZI VƏ NƏŞR QAYDALARI

1. "Journal of Baku Engineering University-Kimya və Biologiya"- əvvəllər nəşr olunmamış orijinal əsərləri və müəllifin tədqiqat sahəsi üzrə yazılmış icmal məqalələri qəbul edir.
2. Məqalələr İngilis dilində qəbul edilir.
3. Yazılar **Microsoft Word** yazı proqramında, (**journal@beu.edu.az**) ünvanına göndərilməlidir. Göndərilən məqalələrdə aşağıdakılara nəzərə alınmalıdır:

- Məqalənin başlığı, müəllifin adı, soyadı,
- İş yeri,
- Elektron ünvanı,
- Xülasə və açar sözlər.

4. **Məqalədə başlıq hər xülasədən əvvəl** ortada, qara və böyük hərflə xülasələrin yazıldığı hər üç dildə olmalıdır.
5. **Xülasə** 100-150 söz aralığında olmaqla, 9 punto yazı tipi böyüklüyündə, məqalənin yazıldığı dildə və bundan əlavə yuxarıda göstərilən iki dildə olmalıdır. Məqalənin hər üç dildə yazılmış xülasəsi bir-birinin eyni olmalıdır. Açar sözlər uyğun xülasələrin sonunda onun yazıldığı dildə verilməklə ən azı üç sözdən ibarət olmalıdır.
6. Məqalədə UOT və PACS kodları göstərilməlidir.
7. Məqalə aşağıdakılardan ibarət olmalıdır:

- Giriş,
- Tədqiqat metodu
- Tədqiqat işinin müzakirəsi və onun nəticələri,
- İstinad ədəbiyyatı rus dilində olduğu halda orjinal dili mötərzə içərisində göstərməklə yalnız Latın əlifbası ilə verilməlidir.

8. **Şəkil**, **rəsm**, **grafik** və **cədvəllər** çapda düzgün, aydın çıxacaq vəziyyətdə və mətn içərisində olmalıdır. Şəkil, rəsm və grafiklərin yazıları onların altında yazılmalıdır. Cədvəllərdə başlıq cədvəlin üstündə yazılmalıdır.
9. **Mənbələr** mətn içərisində kvadrat mötərizə daxilində göstərilməklə məqalənin sonunda mətn daxilindəki sıra ilə düzülməlidir. Eyni mənbəyə iki və daha cox istinad edildikdə əvvəlki sıra sayı saxlanmaqla müvafiq səhifələr göstərilməlidir. Məsələn: [7,səh.15].

Ədəbiyyat siyahısında verilən hər bir istinad haqqında məlumat tam və dəqiq olmalıdır. İstinad olunan mənbənin biblioqrafik təsviri onun növündən (monoqrafiya, dərslik, elmi məqalə və s.) asılı olaraq verilməlidir. Elmi məqalələrə, simpozium, konfrans, və digər nüfuzlu elmi tədbirlərin materiallarına və ya tezislərinə istinad edərkən məqalənin, məruzənin və ya tezisin adı göstərilməlidir.

Nümunələr:

a) ***Məqalə:*** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and electronic structure af monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc,* Journal of structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010

b) ***Kitab:*** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles*. Fourth Edition, Prentice Hall, 2002

c) ***Konfrans:*** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ.. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "*Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Bakı, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391*

Mənbələr 9 punto yazı tipi böyüklüyündə olmalıdır.

10. **Səhifə ölçüləri:** üstdən 2.8 sm, altdan 2.8 sm, soldan 2.5 sm və sağdan 2.5 sm olmalıdır. Mətn 11 punto yazı tipi böyüklüyündə, **Palatino Linotype** yazı tipi ilə və tək simvol aralığında yazılmalıdır. Paraqraflar arasında 6 punto yazı tipi aralığında məsafə olmalıdır.
11. Orijinal tədqiqat əsərlərinin tam mətni bir qayda olaraq 15 səhifədən artıq olmamalıdır.
12. Məqalənin nəşrə təqdimi aşağıdakı qaydada aparılır:

- Hər məqallə ən azı iki ekspertə göndərilir.
- Ekspertlərin tövsiyələrini nəzərə almaq üçün məqalə müəllifə göndərilir.
- Məqalə, ekspertlərin tənqidi qeydləri müəllif tərəfindən nəzərə alındıqdan sonra Jurnalın Redaksiya Heyəti tərəfindən çapa təqdim oluna bilər.

YAZIM KURALLARI

1. "Journal of Baku Engineering University- Kimya ve Bioloji" önceler yayımlanmamış orijinal çalışmaları ve yazarın kendi araştırma alanın-da yazılmış derleme makaleleri kabul etmektedir.
2. Makaleler İngilizce kabul edilir.
3. Makaleler Microsoft Word yazı programında, (**journal@beu.edu.az**) adresine gönderilmelidir. Gönderilen makalelerde şunlar dikkate alınmalıdır:

- Makalenin başlığı, yazarın adı, soyadı,
- İş yeri,
- E-posta adresi,
- Özet ve anahtar kelimeler.

4. **Özet** 100-150 kelime arasında olup 9 font büyüklüğünde, makalenin yazıldığı dilde ve yukarıda belirtilen iki dilde olmalıdır. Makalenin her üç dilde yazılmış özeti birbirinin aynı olmalıdır. Anahtar kelimeler uygun özetin sonunda onun yazıldığı dilde verilmekle en az üç sözcükten oluşmalıdır.
5. Makalede UOT ve PACS tipli kodlar gösterilmelidir.
6. Makale şunlardan oluşmalıdır:

- Giriş,
- Araştırma yöntemi
- Araştırma
- Tartışma ve sonuçlar,
- İstinat Edebiyatı Rusça olduğu halde orjinal dili parantez içerisinde göstermekle yalnız Latin alfabesi ile verilmelidir.

7. **Şekil, Resim, Grafik** ve **Tablolar** baskıda düzgün çıkacak nitelikte ve metin içerisinde olmalıdır. Şekil, Resim ve grafiklerin yazıları onların alt kısımda yer almalıdır. Tablolarda ise başlık, tablonun üst kısmında bulunmalıdır.
8. **Kullanılan kaynaklar**, metin dâhilinde köşeli parantez içerisinde numaralandırılmalı, aynı sırayla metin sonunda gösterilmelidir. Aynı kaynaklara tekrar başvurulduğunda sıra muhafaza edilmelidir. Örneğin: [7,seh.15].

Referans verilen her bir kaynağın künyesi tam ve kesin olmalıdır. Referans gösterilen kaynağın türü de eserin türüne (monografi, derslik, ilmî makale vs.) uygun olarak verilmelidir. İlmi makalelere, sempozyum, ve konferanslara müracaat ederken makalenin, bildirinin veya bildiri özetlerinin adı da gösterilmelidir.

Örnekler:

a) ***Makale:*** Demukhamedova S.D., Aliyeva İ.N., Godjayev N.M.. *Spatial and Electronic Structure of Monomerik and Dimeric Conapeetes of Carnosine Üith Zinc,* Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010

b) ***Kitap:*** Christie ohn Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles.* Fourth Edition, Prentice Hall, p.386-398, 2002

c) ***Kongre:*** Sadychov F.S., Aydın C., Ahmedov A.İ. Appligation of Information-Communication Technologies in Science and education. II International Conference. "*Higher Twist Effects In Photon- Proton Collisions", Bakı, 01-03 Noyabr, 2007, ss 384-391*

Kaynakların büyüklüğü 9 punto olmalıdır.

9. **Sayfa ölçüleri**; üst: 2.8 cm, alt: 2.8 cm, sol: 2.5 cm, sağ: 2.5 cm şeklinde olmalıdır. Metin 11 punto büyüklükte **Palatino Linotype** fontu ile ve tek aralıkta yazılmalıdır. Paragraflar arasında 6 puntoluk yazı mesafesinde olmalıdır.
10. Orijinal araştırma eserlerinin tam metni 15 sayfadan fazla olmamalıdır.
11. Makaleler dergi editör kurulunun kararı ile yayımlanır. Editörler makaleyi düzeltme için yazara geri gönderilebilir.
12. Makalenin yayına sunuşu aşağıdaki şekilde yapılır:

- Her makale en az iki uzmana gönderilir.
- Uzmanların tavsiyelerini dikkate almak için makale yazara gönderilir.
- Makale, uzmanların eleştirel notları yazar tarafından dikkate alındıktan sonra Derginin Yayın Kurulu tarafından yayına sunulabilir.

13. Azerbaycan dışından gönderilen ve yayımlanacak olan makaleler için,(derginin kendilerine gonderilmesi zamani posta karşılığı) 30 ABD Doları veya karşılığı TL, T.C. Ziraat Bankası/Üsküdar-İstanbul 0403 0050 5917 No'lu hesaba yatırılmalı ve makbuzu üniversitemize fakslanmalıdır.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. «Journal of Baku Engineering University» - Химии и биологии публикует оригинальные, научные статьи из области исследования автора и ранее не опубликованные.
2. Статьи принимаются на английском языке.
3. Рукописи должны быть набраны согласно программы **Microsoft Word** и отправлены на электронный адрес **(journal@beu.edu.az)**. Отправляемые статьи должны учитывать следующие правила:

- Название статьи, имя и фамилия авторов
- Место работы
- Электронный адрес
- Аннотация и ключевые слова

4. **Заглавие статьи** пишется для каждой аннотации заглавными буквами, жирными буквами и располагается по центру. Заглавие и аннотации должны быть представлены на трех языках.
5. **Аннотация**, написанная на языке представленной статьи, должна содержать 100-150 слов, набранных шрифтом 9 punto. Кроме того, представляются аннотации на двух других выше указанных языках, перевод которых соответствует содержанию оригинала. Ключевые слова должны быть представлены после каждой аннотации на его языке и содержать не менее 3-х слов.
6. В статье должны быть указаны коды UOT и PACS.
7. Представленные статьи должны содержать:

- Введение
- Метод исследования
- Обсуждение результатов исследования и выводов.
- Если ссылаются на работу на русском языке, тогда оригинальный язык указывается в скобках, а ссылка дается только на латинском алфавите.

8. **Рисунки, картинки, графики и таблицы** должны быть четко выполнены и размещены внутри статьи. Подписи к рисункам размещаются под рисунком, картинкой или графиком. Название таблицы пишется над таблицей.
9. **Ссылки** на источники даются в тексте цифрой в квадратных скобках и располагаются в конце статьи в порядке цитирования в тексте. Если на один и тот же источник ссылаются два и более раз, необходимо указать соответствующую страницу, сохраняя порядковый номер цитирования. Например: [7, стр.15]. Библиографическое описание ссылаемой литературы должно быть проведено с учетом типа источника (монография, учебник, научная статья и др.). При ссылке на научную статью, материалы симпозиума, конференции или других значимых научных мероприятий должны быть указаны название статьи, доклада или тезиса.

Например:

a) ***Статья:*** Demukhamedova S.D., Aliyeva I.N., Godjayev N.M. *Spatial and electronic structure of monomeric and dimeric complexes of carnosine with zinc,* Journal of Structural Chemistry, Vol.51, No.5, p.824-832, 2010

b) ***Книга:*** Christie on Geankoplis. *Transport Processes and Separation Process Principles.* Fourth Edition, Prentice Hall, 2002

c) ***Конференция:*** Sadychov F.S, Fydin C,Ahmedov A.I. Appligation of Information-Communication Nechnologies in Science and education. II International Conference. *"Higher Twist Effects In Photon-Proton Collision",* Bakı,01-03 Noyabr, 2007, ss.384-391

Список цитированной литературы набирается шрифтом 9 punto.

10. **Размеры страницы:** сверху 2.8 см, снизу 2.8 см, слева 2.5 и справа 2.5. Текст печатается шрифтом **Palatino Linotype**, размер шрифта 11 punto, интервал-одинарный. Параграфы должны быть разделены расстоянием, соответствующим интервалу 6 punto.
11. Полный объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 15 страниц.
12. Представление статьи к печати производится в ниже указанном порядке:

- Каждая статья посылается не менее двум экспертам.
- Статья посылается автору для учета замечаний экспертов.
- Статья, после того, как автор учел замечания экспертов, редакционной коллегией журнала может быть рекомендована к печати.