

Lazzat Seitmagzimova – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of the Department of Chemical and Pharmaceutical Production Technology, Almaty Technological University, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: lseytmag@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-5693-2714>.

Raisa Yakubova – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic and Petrochemical Productions, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan; e-mail: yarr-57@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1813-1933>.

Поступила в редакцию 22.01.2026
Поступила после доработки 10.03.2026
Принята к публикации 11.03.2026

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-2\(22\)-68](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-2(22)-68)



FTAXP: 61.59.37

**Д.Н. Аширалиева¹, Ж. Тоқтарбай¹, М.С. Кунарбекова¹, Б.У. Рахимова²,
К.К. Құдайбергенов^{1*}**

¹Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті,
050000, Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы, Сәтбаев көшесі, 22

²Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті,
050000, Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы, Гоголь көшесі, 114/8
*e-mail: k.kudaibergenov@satbayev.university

ФУНКЦИОНАЛДАНҒАН НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА НЕГІЗІНДЕГІ АДСОРБЕНТТЕР: СУДЫ ОРГАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЛАСТАУШЫЛАРДАН ТАЗАРТУ

Аңдатпа: Өнеркәсіп секторларының қарқынды дамуымен бірге су ресурстарының ластануы жаһандық экологиялық мәселеге айналды. Осы шолу мақаласында функционалданған наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттердің судағы органикалық (синтетикалық бояғыштар, фенолдар, антибиотиктер, пестицидтер) және бейорганикалық (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , $Cr(VI)$, Cu^{2+} , As) ластаушыларды жоюдағы тиімділігі жүйелі талданды. Негізгі нәтижелер бойынша, ең жоғары сорбциялық сыйымдылыққа ТЕМРО- тотыққан наноцеллюлоза мен амин-функционализацияланған композиттер қол жеткізеді: метилен көгі үшін 2500 мг/г-ге дейін, қорғасын иондары үшін 2270 мг/г-ге дейін. Наноцеллюлоза негізіндегі молекулалық таңбаланған полимерлер (МТП) бәсекелес қосылыстар болған жағдайда фенолдарды 97% тиімділікпен селективті адсорбциялайды. Адсорбенттердің басым бөлігі 20 циклге дейін регенерацияланғанда 80–90% сыйымдылықты сақтайды. Мақалада наноцеллюлозаның үш негізгі түрі (ЦНК, НФЦ, БНЦ), олардың алу әдістері (қышқылдық гидролиз, ТЕМРО-тотығуы, механикалық және ферменттік өңдеу) және беттік функционалдандыру стратегиялары (изоцианаттық, амин- және тиол-функционализация) қарастырылды. Ауылшаруашылық қалдықтарынан (күріш қауызы, соя қабығы) наноцеллюлоза өндіру тұрақты даму қағидаттарына сәйкес келетіндігі атап өтіледі. Сондай-ақ масштабтау, реальды ағынды суларда тұрақтылық пен экономикалық тиімділік сияқты шешілмеген мәселелер мен болашақ зерттеу бағыттары айқындалды.

Түйін сөздер: наноцеллюлоза, функционализация, адсорбция, ауыр металдар, органикалық ластаушылар, молекулалық таңбаланған полимерлер, су тазарту, нанокмозиттер.

Кіріспе

Өнеркәсіп секторларының жоғары қарқынмен дамуы зиянды қосылыстардың көп мөлшерде қоршаған ортаға таралуына тікелей әсер етеді [1, 2]. Қауіпті шығарындылардың ағын суларға енуі және су қорларының ластануы қазіргі таңда жер бетіндегі күрделі мәселелердің бірі - ауыз су тапшылығына алып келуде [3]. Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымының соңғы жылдары жиналған статистикалық мәліметтері бойынша, жыл сайын 267,5 млрд м³ ағын су көлемі тұрмыстық және өнеркәсіптік қалдықтармен ластанады. Бұл көлемнің тек 63% (168,8 млрд м³) ғана тазартылу мақсатында жинақталады, бірақ іс жүзінде нақты тазартылуға 146,3 млрд м³ ұшырайды [4].

Ағын су құрамындағы негізгі экологиялық қауіп туындататын қосылыстарға бензол, нафталин негізіндегі органикалық бояғыштар және атомдық массасы 63,5-200,6, салыстырмалы тығыздығы шамамен 4,5 г/см³ болатын ауыр металл иондары жатады. Бұл қосылыстардың молекулалық құрылымы тұрақты, биодырауы қиын, тірі организмдер үшін 1,0-10,0 мг/л төмен концентрацияларда да уытты және канцерогенді болып келеді [5-7]. Мұндай ластаушы заттардың су жүйелеріне тұрақты түсуі тиімді тазарту шешімдерін жедел іздеуді қажет етеді.

Осы мәселелерді шешу мақсатында жетілдірілген және тұрақты тазарту әдістерін енгізу маңызды болып табылады, өйткені коагуляция, флокуляция, электрохимиялық, мембраналық, фотокаталитикалық және биологиялық өңдеу сияқты дәстүрлі технологиялар белгілі бір ластаушы затты жоюмен шектеледі, қымбат жабдықты және жоғары энергия шығындарын талап етеді [5, 11]. Сондықтан зерттеушілер жаңа, экологиялық таза, тиімді және үнемді адсорбенттерді әзірлеуге көбірек назар аударуда.

Ең перспективалы бағыттардың бірі – жаңартылатын табиғи шикізаттан алынған биополимерлік материалдарды пайдалану. Олардың ішінде ерекше қызығушылық тудыратыны - жоғары меншікті беткі ауданы, дамыған кеуекті құрылым және бетінде көптеген реактивті функционалдық топтардың болуы сияқты бірегей физика-химиялық қасиеттерге ие наноцеллюлоза.

Целлюлоза – биодырайтын, жоғары механикалық беріктігімен және химиялық тұрақтылығымен сипатталатын, Жер бетіндегі жаңартылатын органикалық полимерлердің ең кең таралған көздерінің бірі [12]. Целлюлозадан алынатын наноцеллюлоза биополимерлік наноматериал ретінде жоғары механикалық беріктігімен, жоғары меншікті беткі ауданымен және төмен тығыздығымен сипатталады [13].

Изоцианаттар, атап айтқанда ТД-изо-Ц, ДФМД-изо-Ц және ГМД-изо-Ц, наноцеллюлозаны функционалдандыруда кеңінен қолданылады [16-18].

Наноцеллюлозаны күріш қауызы, соя қабығы сияқты ауылшаруашылық және өнеркәсіптік қалдықтардан өндіруге болады, бұл технологияның тұрақтылығы мен ресурстық тиімділігін арттырады [19]. Осылайша, наноцеллюлоза тек сорбент қана емес, сонымен қатар ауылшаруашылық қалдықтарын бағалау және қоршаған ортаға түсетін ауыртпалықты азайту стратегиясының элементіне айналады [19, 21].

Осы шолу мақаласының мақсаты – функционалданған наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттердің түрлерін, алу мен функционалдандыру әдістерін, судағы органикалық және бейорганикалық ластаушыларды жоюдағы тиімділігін жүйелі талдау, сондай-ақ осы бағыттың болашақ даму перспективаларын айқындау болып табылады.

Наноцеллюлоза: түрлері мен алу әдістері

Наноцеллюлоза түрлері

Наноцеллюлоза – өсімдік биомассасынан алынатын биополимерлік наноматериал; ол жоғары механикалық беріктігімен, жоғары меншікті беттік ауданымен және төмен тығыздығымен сипатталады [13]. Өндіріс әдісіне, морфологиясына және құрылымына байланысты наноцеллюлоза материалдарының бірнеше негізгі түрлері белгілі; олардың ішіндегі ең кең таралғандары - целлюлоза нанокристалдары (ЦНК), нанофибриллалы целлюлоза (НФЦ), бактериялық наноцеллюлоза (БНЦ) және микрокристалды целлюлоза (МКЦ) [3, 20, 22]. Бұл материалдар шығу тегі, құрылымы, кристалдану дәрежесі, механикалық қасиеттері және қолданылуы бойынша ерекшеленеді, бірақ барлығы целлюлозаның негізгі қасиеттерін - биоүйлесімділігін, биодырауын және химиялық түрлендіру мүмкіндігін – сақтайды [3, 20, 22].

Осы түрлердің негізгі сипаттамалары 1-кестеде келтірілген.

Целлюлоза нанокристалдары (ЦНК).

ЦНК қышқылдық гидролиз арқылы алынады: аморфты аймақтар ыдырайды, ал кристалды аймақтар сақталады [28]. Нәтижесінде жоғары кристалдылықтағы қатты таяқша тәрізді бөлшектер пайда болады; H₂SO₄ гидролизі кезінде (60°C, 60 мин) олардың ұзындығы 30-100 нм аралығын құрайды [28]. ЦНК-тің жоғары кристалдылығы оның механикалық беріктігі мен тұрақтылығын қамтамасыз етеді.

Кесте 1 – Наноцеллюлоза түрлері мен негізгі қасиеттері

Наноцеллюлоза түрі	Балама атаулары	Типтік өлшемдері	Негізгі қасиеттері мен құрылымы	Табиғи көздер	Сілтеме
Нанокристалды целлюлоза (ЦНК)	Наноцеллюлоза мұрттары	Диаметрі: 3-70 нм, ұзындығы: 100-2000 нм	Жоғары кристалдылық (>70%), қатты шыбық тәрізді құрылым, жоғары созылу беріктігі	Ағаш, мақта, зығыр, ауылшаруашылық қалдықтары	[23-25]
Нанофибриллалы целлюлоза (НФЦ)	Микрофибрилляцияланған целлюлоза (МФЦ)	Диаметрі: 2-100 нм, ұзындығы: бірнеше мкм	Аморфты және кристалды аймақтарды қамтитын ұзын, икемді талшықтар, жоғары тұтқырлық және су ұстау қабілеті	Ағаш целлюлозасы, өсімдік талшықтары (қант қамысы, қарасора)	[23, 25, 26]
Бактериялық наноцеллюлоза (БНЦ)	Биоцеллюлоза, микробтық целлюлоза	Диаметрі: 20-100 нм	Ерекше тазалық (лигнин немесе гемицеллюлоза жоқ), жоғары кеуектілік, полимерленудің жоғары дәрежесі және 3D желілік құрылым	Бактериялармен синтезделген (мысалы, <i>Acetobacter xylinum</i>)	[23, 25, 27]
Микрокристалды целлюлоза (МКЦ)	-	Диаметрі: 10-300 мкм (микрондық шкала)	Ұнтақ түрі, жоғары химиялық тазалық, толтырғыш және тұрақтандырғыш ретінде қолданылады	Ағаш, мақта	[23, 25]

Нанофибриллалы целлюлоза (НФЦ)

НФЦ негізінен «үстіңгіден төменге» механикалық дефибрилляция әдістері арқылы алынады [29]. Типтік тәсіл – рафинерлеу мен жоғары қысымды гомогенизациядан тұратын екі сатылы механикалық өңдеу [29]. Бұл кезде диаметрі ~10-100 нм және ұзындығы мен диаметрі қатынасы 50-100-ден асатын ұзын икемді нанофибриллалар түзіледі [30]. Фибриллалардың дисперсиясын жеңілдету үшін ТЕМПО-тотығуы алдын ала жүргізіледі: бұл әдіс фибрилла бетіне карбоксилатты топтарды енгізіп, фибриллааралық байланыстарды әлсіретеді және нанофибриллалардың жекеленуін жақсартады [29].

Бактериялық наноцеллюлоза (БНЦ)

БНЦ кейбір микроорганизмдермен, негізінен *Komagataeibacter* туысының ацетобактерияларымен синтезделеді [31]. Бактериялық целлюлоза – ерекше таза материал: оның құрамында лигнин де, гемицеллюлоза да болмайды; фибриллалары өте жіңішке (100 нм-ден аз) және жоғары кристалды (~84-89%) [32]. БНЦ үш өлшемді нанофибриллалы желі түзеді, жоғары кеуектілікке және су ұстау қабілетіне ие, сондықтан медицинада - жараларды жазуда белсенді қолданылады [31, 32].

Наноцеллюлоза алу әдістері

Наноцеллюлоза алу әдістері химиялық, механикалық және биологиялық тәсілдерге жіктеледі; олардың артықшылықтары мен кемшіліктері 2-кестеде салыстырылған.

Қышқыл гидролизі

Қышқыл гидролизі ЦНК алудың ең кең таралған әдісі [28]. Шикізат концентрлі қышқылдармен (H_2SO_4 , HCl) өңделеді; қышқыл целлюлозаның аморфты учаскелерін гидролиздеп, жоғары кристалдылықтағы және тұрақтылықтағы таяқша тәрізді нанобөлшектерді бөліп шығарады [28]. H_2SO_4 гидролизінде ЦНК бетінде сульфат эфирлері ($-OSO_3H$) түзіледі, олар бетке теріс заряд беріп, суспензияны тұрақтандырады.

Сілтілік өңдеу

Сілтілік өңдеу әдетте лигнин мен гемицеллюлозаны алдын ала жою сатысы ретінде қолданылады [36]. $NaOH$ концентрлі ерітіндісімен қайнату целлюлозалық шикізаттың құрылымын жұмсартып, кейінгі өңдеу кезінде реагенттердің қолжетімділігін жақсартады [36].

Кесте 2 – Наноцеллюлоза алу әдістерін салыстыру

Алу әдісі	Процестің сипаттамасы	Артықшылықтары	Кемшіліктері	Сілтеме
Қышқыл гидролизі	Аморфты аймақтарды жою үшін күшті қышқылдармен (H_2SO_4 , HCl) өңдеу	Жоғары реакция жылдамдығы, жоғары кристалдылықтағы ЦНК оңай өндіріледі	Жабдық коррозиясы, қышқыл қалдықтарын жою мәселелері	[20, 26, 33]
Механикалық өңдеу	Жоғары қысымды гомогендеу, ультрадыбыстық, шарлы фрезерлеу	Экологиялық таза, агрессивті химиялық заттар қажет етпейді	Жоғары энергия шығыны, талшықтың ұзындығы біркелкі емес	[26, 34]
TEMPO тотығы	C_6 гидроксил топтарының карбоксил топтарына селективті тотығы	Фибрилляцияны жеңілдетеді, тұрақты НФЦ дисперсияларын қалыптастырады	Катализаторлардың жоғары құны (TEMPO)	[26, 33, 35]
Ферменттік гидролиз	Байланыстарды ыдырату үшін целлюлоза ферменттерін пайдаланады	Жеңіл жағдайлар, экологиялық таза, талшық құрылымы сақталған	Химиялық әдістермен салыстырғанда ұзақ реакция уақыты, төмен реакция жылдамдығы	[26, 33]

Ультрадыбыстық өңдеу

Ультрадыбыстық өңдеу механикалық дисперсия үшін қолданылады; акустикалық кавитация нәтижесінде пайда болатын күшті локалды импульстер (~10-100 кДж/моль) сутектік байланыстарды үзіп, нанофибриллалардың бөлінуіне ықпал етеді [36].

Бу жарылысы

Бу жарылысы («steam explosion») – шикізатты жоғары қысымда қысқа уақытқа қыздырып, содан кейін қысымды лезде төмендету арқылы жасушалық қабырғаларды бұзатын алдын ала өңдеу технологиясы [36].

TEMPO-тотығы

TEMPO-тотығы – функционалдық топтарды алдын ала енгізудің химиялық әдісі [29]. TEMPO ерітіндісі глюкопираноза бірліктерінің C_6 бастапқы спирт топтарын карбоксил топтарына тотықтырады; карбоксилаттар фибриллаларға заряд беріп, электростатикалық тебілісті күшейтеді, бұл кейінгі механикалық дефибрилляцияны айтарлықтай жеңілдетеді [29].

Наноцеллюлоза алу үшін ауылшаруашылық қалдықтарын – күріш қауызын, соя қабығын, зирә қабығын – шикізат ретінде пайдалану айрықша перспективалы бағыт болып табылады [19-21]. Мысалы, күріш қауызынан алынған ЦНК бірнеше химиялық өңдеу сатысынан кейін кристалдылығы 22,63%-дан 67,16%-ға дейін өсіп, бөлшектерінің орташа диаметрі $19 \pm 3,3$ нм және ұзындығы 195 ± 24 нм болатын материал береді [20]. Мұндай агроқалдықтар әдетте өртеуге жіберіледі, ал наноцеллюлоза өндірісіне бағыттау ауылшаруашылық биомассасын тиімді пайдаланып, қоршаған ортаға түсетін жүктемені азайтады [20]. Ауылшаруашылық қалдықтарынан наноцеллюлоза алудың жалпыланған технологиялық схемасы 1-суретте берілген.



Сурет 1 – Ауылшаруашылық қалдықтарынан наноцеллюлоза алудың технологиялық схемасы: алдын ала өңдеу, экстракция әдістері және алынатын наноцеллюлоза өнімі

Наноцеллюлозаның беттік модификациясы

Модификацияның жалпы принциптері

Наноцеллюлозаның гидроксил топтары арқылы жүзеге асырылатын беттік модификациясы материалдың функционалдық мүмкіндіктерін айтарлықтай кеңейтеді [14, 15].

Реактивті -ОН топтарының болуы тотығу, ацетилдеу және басқа функционализация әдістерін қоса алғанда, салыстырмалы түрде қарапайым химиялық түрлендірулер арқылы наноцеллюлоза бетіне әртүрлі химиялық функционалдық топтарды енгізуге мүмкіндік береді [14, 15].

Целлюлозадан айырмашылығы, наноцеллюлозаны функционалдандыру көбінесе гетерогенді жағдайда жүзеге асады, яғни реакциялар негізінен оның бетінде жүреді [42, 43]. Наноцеллюлоза құрылымында гидроксил топтарының айтарлықтай үлесі беткі қабатта орналасқан; олардың мөлшері (реакцияға қабілетсіз C_3 гидроксилдерін есептемегенде) шамамен 15%-ға дейін жетеді [42, 43]. Беттік гидроксил топтарының жоғары үлесі наноцеллюлозаны функционалдандырылған материалдар алуда ерекше перспективалы етеді.

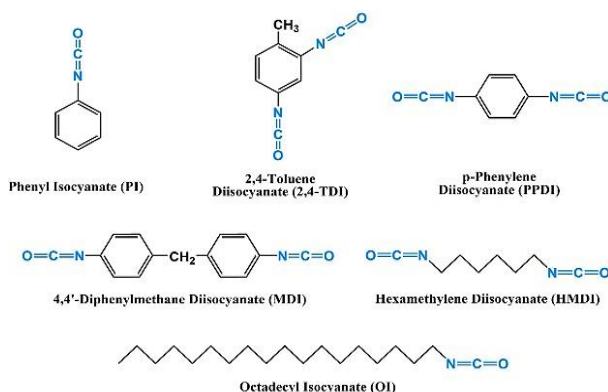
Негізгі функционалдандыру тәсілдері мен олардың мақсаты 3-кестеде жинақталған.

Кесте 3 – Наноцеллюлоза беттік модификациясының негізгі әдістері

Модификация түрі	Химиялық реакция	Енгізілетін топтар	Мақсаты	Сілтеме
TEMPO-тотығуы	C_6 -ОН $\rightarrow$ -COOH селективті тотығу	-COO ⁻ (карбоксилат)	Зарядтылықты арттыру, НФЦ дисперсиясын жақсарту	[24]
Сульфаттау	H_2SO_4 гидролизі кезінде	-OSO ₃ H (сульфат эфирі)	Теріс заряд, суспензия тұрақтылығы	[109]
Изоцианат модификациясы	-ОН + R-NCO $\rightarrow$ уретан байланысы	Уретан (-NHCOO-)	Гидрофобтылық, матрицамен үйлесімділік	[8-10]
Полимер егу («grafting»)	Беттегі -ОН арқылы инициация	Полимерлік тізбектер (ПВА, ПК)	Композиттік матрицамен үйлесімділік	[44]
Аминдеу	Амин топтарын енгізу	-NH ₂	Анионды ластаушыларды байланыстыру	[22]
Тиол модификациясы	Тиол топтарын енгізу	-SH	Сынап және ауыр металдарды хелациялау	[45]

Изоцианаттар арқылы функционалдандыру

Көптеген модификаторлар мен линкерлердің ішінде алифатты және ароматты изоцианаттар соңғы жылдары ерекше назар аудартып отыр, дегенмен олар целлюлозалық материалдар химиясында бір ғасырдан астам уақыт бойы қолданылып келеді [46]. Бұл қосылыстарға деген қызығушылық олардың жоғары реакциялық қабілетімен және функционалдандырылған материалдарды алудағы кең мүмкіндіктерімен түсіндіріледі [46] (Сурет 2).



Сурет 2 – Целлюлоза мен наноцеллюлозаны функционалдандыру үшін ең көп қолданылатын ароматты және алифатты моно- және ди-изоцианаттар

Фенилизоцианат (Ф-изо-Ц) және н-октадецилизоцианат (О-изо-Ц) сияқты алифатты және ароматты моноизоцианаттар, сондай-ақ толуол диизоцианаты (ТД-изо-Ц), дифенилметан диизоцианаты (ДФМД-изо-Ц), гексаметилен диизоцианаты (ГМД-изо-Ц) және олардың полимерлік формалары целлюлоза мен наноцеллюлозаны функционалдандыру үшін кеңінен қолданылады [16, 17].

ТД-изо-Ц, ДФМД-изо-Ц және ГМД-изо-Ц қосылыстары молекулалық құрылымының қаттылығымен ерекшеленеді, бұл негізінен олардың құрамындағы бензол сақиналарының болуымен байланысты [49]. Атап айтқанда, екі бензол сақинасы бар ДФМД-изо-Ц ең жоғары қаттылыққа ие, ал алифатты тізбекті құрылымға ие ГМД-изо-Ц ең икемді болып табылады [49].

Изоцианаттар мен наноцеллюлозаның гидроксил топтары арасындағы реакцияны жеңілдету үшін триэтиламин сияқты аминдер тиімді катализаторлар болып табылады [51]. Изоцианаттар целлюлозаны функционалдандыру үшін бір ғасырға жуық уақыт бойы қолданылып келгеніне қарамастан, олар наноцеллюлозаны функционалдандыру үшін алғаш рет 2008 жылы пайдаланылды [18, 52, 53].

Наноцеллюлозаны изоцианаттар арқылы функционалдандыру тәсілдері 4-кестеде жинақталған.

Кесте 4 – Моно- және диизоцианаттарды қолдану арқылы наноцеллюлозаны функционалдандыру бойынша зерттеулер

Санаты	Кристалды / Талшықты наноцеллюлоза	Изоцианат	Матрица / химиялық жүйе	Әдебиет
Функционалды наноцеллюлоза	ЦНК	3,5-диметилфенилизоцианат	-	[48]
	ЦНК	О-изо-Ц (н-октадецилизоцианат)	-	[49]
	ЦНК	2,4-ТД-изо-Ц	Фотобөлінетін полимер	[41]
Наноцеллюлоза қасиеттерін жақсарту	НФЦ	О-изо-Ц	-	[54]
	ЦНК	2,4-ТД-изо-Ц	Кастор майы	[55]
	ЦНК	2,4-ТД-изо-Ц	Полигидроксibuтират-валерат	[56]
	НФЦ	Гексаметилен диизоцианаты	Алкил диаминдер	[57]
	НФЦ	Гексаметилен диизоцианаты	-	[58]
Наноцеллюлозаны полярсыз матрицалармен өңдеу	ЦНК, НФЦ	О-изо-Ц	Поликапролактон	[59, 60]
	ЦНК	О-изо-Ц	Полибутилен адипат-терефталат	[51, 63]
	ЦНК	2,4-TDI	Полилактид	[66]
Наноцеллюлоза матрицасын тігу (cross-linking)	ЦНК	Дифенилметан диизоцианаты	Белгілі полиолдар	[68, 69]
	ЦНК	HMDI	Полиуретан	[70]
	НФЦ	Полимерлік дифенилметан диизоцианаты	Лигнин-соя полиолы + полимерлік дифенилметан диизоцианаты	[71]
	ЦНК	Изофорон диизоцианаты	Изофорон диизоцианаты + трифункционалды полиэфир спирті	[73]

Молекулалық импринттелген полимерлер

Наноцеллюлоза негізіндегі молекулалық импринттелген полимерлер (МИП) қазіргі таңда жоғары селективті адсорбенттер ретінде кеңінен зерттелуде. МИП – молекулалық импринттеу әдісі арқылы синтезделетін синтетикалық полимерлер болып табылады [76]. Бұл әдіс полимер матрицасында белгілі бір селективтілікке және шаблонға (мақсатты молекулаға) жоғары аффинділікке ие арнайы қуыстарды қалыптастыруды қамтиды. Бұл қуыстар немесе арнайы тану орталықтары шаблонға өлшемі, пішіні және функционалдық топтары бойынша комплементарлы болады [77].

МИП синтезінің бірінші кезеңінде шаблон мен функционалдық мономер(лер) әрекеттесіп, ковалентті немесе ковалентті емес өзара әрекеттесулермен тұрақтандырылған преполимерлену кешенін түзеді. Екінші кезеңде полимерлену барысында бұл кешен тігуші агентпен әрекеттесіп, полимердің үшөлшемді құрылымын қалыптастырады. Үшінші және соңғы кезең - шаблонды жою: шаблон молекулалары физикалық әдістермен немесе сәйкес еріткіштермен экстракциялау арқылы алынып тасталады, нәтижесінде МИП құрылымында арнайы тану орталықтары ашылады.

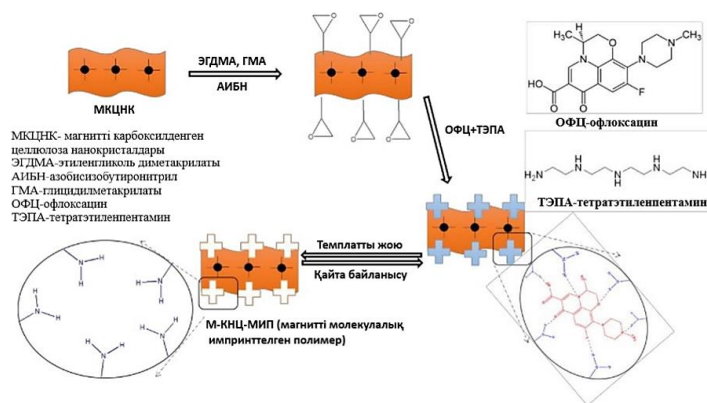
МИП синтездеудің бірнеше әдістері әзірленген: көлемдік, тұнбалық, эмульсиялық, суспензиялық және беттік импринттеу полимерленуі [78].

Беттік импринттеу әдісі ең тиімді тәсілдердің бірі болып табылады, себебі бұл әдіс арқылы алынған полимерлерде байланысу орталықтары материалдың бетінде орналасып, оңай қолжетімді болады. Нәтижесінде мұндай материалдар жоғары байланыстыру жылдамдығын, массалық тасымалдың тиімділігін және темплат молекуланы оңай жою мүмкіндігін қамтамасыз етеді.

Осы тұрғыдан алғанда, целлюлоза нанокристалдарының тотығуы нәтижесінде алынатын карбоксилденген наноцеллюлоза (КНЦ) жоғары меншікті беткі ауданы, беттік функционалдық топтарының көптігі, жақсы механикалық беріктігі және биоүйлесімділігі арқасында молекулалық таңбаланған полимерлер үшін тиімді тасымалдағыш ретінде қарастырылады [80].

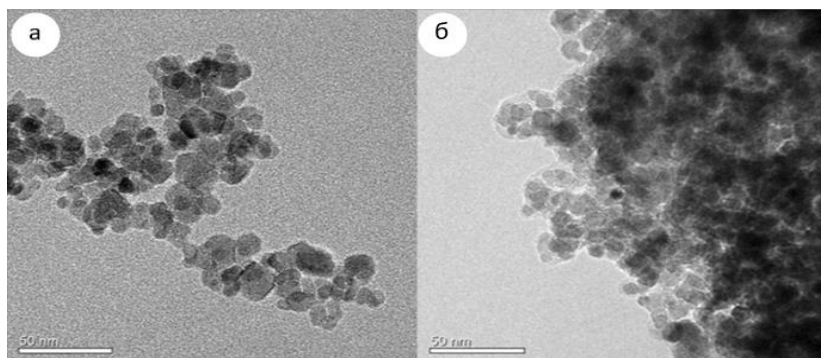
Ағынды сулардағы фторхинолондарды тиімді адсорбциялау үшін МИП тасымалдағышы ретінде магниттік карбоксилденген наноцеллюлоза кристалдары (КНЦ) қолданылды [82]. Бұл жүйеге Fe_3O_4 нанобөлшектерін енгізу материалға магниттік қасиет беріп, оны сыртқы магнит өрісі арқылы оңай бөліп алуға мүмкіндік жасады. Зерттеу барысында КНЦ мен Fe_3O_4 нанобөлшектері тұндыру әдісі арқылы біріктіріліп, КНЦ- Fe_3O_4 композиті алынды, ол МИП синтезі үшін тиімді тірек ретінде қызмет атқарды [82].

КНЦ- Fe_3O_4 -МИП композитін алу барысында функционалдық мономер ретінде глицидилметакрилат (ГМА), тігуші агент ретінде этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА), инициатор ретінде азобисизобутиронитрил (АИБН), ал кеуек түзуші еріткіш ретінде ацетонитрил қолданылды (3-сурет).



Сурет 3 – Магниттік КНЦ- Fe_3O_4 -МИП синтезінің схемасы

Трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) нәтижелері магниттік КНЦ бөлшектерінің орташа өлшемі шамамен 25 нм екенін көрсетті. Сонымен қатар, қысқа целлюлоза нанотаяқшаларының өздігінен ұйымдасуы нәтижесінде агрегаттардың түзілуі байқалды (4-сурет).



Сурет 4 – Магниттік КНЦ (а) және КНЦ- Fe_3O_4 -МИП (б) ТЭМ суреттері

Алынған КНЦ- Fe_3O_4 -МИП композитін қатты фазалы экстракция (ҚФЭ) сорбенті ретінде қолдану фторхинолондарды тиімді анықтауға мүмкіндік берді. Атап айтқанда, материал жоғары адсорбциялық сыйымдылықты (45,64 мг/г) және жоғары экстракциялық қалпына келтіру көрсеткіштерін (81,2-93,7%) көрсетті. Бұл нәтижелер композит құрамындағы карбоксил және гидроксил топтарының фторхинолон молекулаларымен тиімді өзара әрекеттесуіне

байланысты. МИП технологиясы үлгі молекуланы дұрыс таңдау арқылы белгілі бір ластаушыға бағытталған жоғары селективті адсорбенттерді жасауға жағдай жасайды.

Басқа модификациялау тәсілдері

Тотығу (карбоксилдеу)

ТЕМРО-тотығуы глюкозаның C_6 гидроксил топтарын карбоксил ($-COO^-$) топтарына айналдырады, бұл фибриллалардың зарядтылығын және гидрофильділігін арттырады [29]. Карбоксил топтары ионды диссоциацияланып, тығыз электростатикалық зарядталған нановолокон желісін түзеді [29].

Сульфаттау

H_2SO_4 гидролизі кезінде ЦНК бетінде сульфат эфирлері ($-OSO_3H$) түзіледі; олар бетке теріс заряд беріп, электростатикалық тәбілісті арттырады және агрегацияның алдын алады.

Полимер егу («grafting»)

Наноцеллюлоза бетіне ПВА, ПҚ және басқа полимерлік тізбектерді егу оның полимерлік матрицалармен үйлесімділігін жақсартады [44].

Аминдеу мен тиол модификациясы.

Амин ($-NH_2$) топтарын енгізу анионды бояғыштарды байланыстыруды жақсартса, тиол ($-SH$) топтары сынап және басқа ауыр металдармен күшті хелатты байланыстар түзуге мүмкіндік береді [22, 45].

Судағы органикалық және бейорганикалық ластаушылар

Синтетикалық бояғыштар

Ағын су құрамындағы негізгі экологиялық қауіп туындататын қосылыстардың бірі – бензол, нафталин негізіндегі органикалық бояғыштар; олардың молекулалық құрылымы тұрақты, биыдырауы қиын, тірі организмдер үшін 1,0-10,0 мг/л төмен концентрацияларда да уытты және канцерогенді болып келеді [5-7]. Синтетикалық бояғыштардың 100 000 астам түрі суда жылдам ерігіштігі, ашық түстері және түстердің тұрақтылығы байланысты бояғыш өндірісінде, тоқыма бұйымдарында, пластмассаларда, мұнай өңдеуде, тамақ өнімдерін өңдеуде және басқа да салаларда жиі қолданылады [8-9]. Жыл сайынғы бояғыштар өндірісі 700 000 тоннаны құрайды, олардың ішінде 300 000 тонна тоқыма өнеркәсібінде қолданылады; жалпы көлемнің шамамен 10%-ы ағынды суларға төгіледі [10].

Синтетикалық бояғыштар құрамы бойынша екі компоненттен тұрады – хромофор және ауксохром: хромофор бояғыш агент ретінде, ал ауксохром бояғыш молекулалары мен талшықтар арасындағы тартылысқа жауап береді [10]. Ағынды суларды ластаушы бояғыштардың ең көп таралған түрі азо-бояғыштар болып табылады – олар барлық синтетикалық бояғыш өндірісінің 60%-ын құрайды; тіпті 1,0-10,0 мг/л аралығындағы төмен концентрацияларда да бұл заттар тератогенді, канцерогенді және мутагенді болады [5]. Мысалы, катионды бояғыш метилен көгі 4,7 мкг/л-ден жоғары концентрацияда су организмдеріне созылмалы әсер етеді және адамның қоректік тізбегіне байқалмай енеді, бұл бауырдың зақымдануына, созылмалы ауруларға және гемолизге әкеледі [6, 8]. Синтетикалық бояғыштардың негізгі кластары мен олардың қолданылу салалары 5-суретте көрсетілген.



Сурет 5 – Синтетикалық бояғыштардың негізгі кластары: азо-бояғыштар, фталоцианин, антрахинон, триарилметан және нитро-нитрозо-бояғыштар – олардың молекулалық құрылымдары мен қолданылу салалары

Өртүрлі бояғыш түрлерінің қоршаған ортаға және адам ағзасына әсері 5-кестеде жинақталған.

Кесте 5 – Өртүрлі бояғыштардың қоршаған ортаға және адам ағзасына әсері

Бояғыш түрі	Судағы ластану көздері	Судағы формалары мен құрылым	Рұқсат етілген концентрациялар	Адамдар мен қоршаған ортаға қауіп	Жою әдістері
Азо-бояғыштары (Конго қызылы, метил оранжы)	Тоқыма, былғары, баспа және қағаз өнеркәсіптері [24]	Хош иісті сақиналармен байланысқан азо тобын (-N=N-) қамтиды; анионды немесе амфотерлі болуы мүмкін [24, 83]	1 мг/л; төмен дозаларда да қауіпті [11]	Канцерогенді және мутагенді. ДНҚ зақымдануына, гипертонияға, соқырлыққа, гастритке және бауырдың зақымдануына әкеледі [24, 84]	Адсорбция (наноцеллюлоза), фотокатализ, озондау, электрокоагуляция [24, 85]
Катионды (негізгі) бояғыштар (метилен көгі, кристалды күлгін)	Қағаз және тоқыма өнеркәсібі, косметика және медицина [1, 8, 85]	Диссоциациядан кейін оң зарядқа ие болатын гетероциклді ароматты құрылымдар [8, 83]	Планктон бойынша 4,7 мкг/л-ден жоғары [6]	Метгемоглобинемия, цианоз, сарғаю, құрысулар, көздің күйігі және тіңдердің некрозын тудырады [1, 5]	Теріс зарядталған гидрогельдермен адсорбциялау, мембраналық сүзу және экстракция қолданылады [6, 83]
Антрахинон негізіндегі бояғыштар (Mordant Violet, Acid Blue)	Тоқыма бұйым және жүн өнеркәсібі [9, 86]	Екі карбонил тобы бар бензол сақинасына негізделген күрделі құрылымдар; ыдырауға төзімді. Биологиялық ыдырауы қиын [24, 86]	0,05-0,1 мг/дм³ (нақты затқа байланысты) [24, 86]	Қуық қатерлі ісігі, аллергиялық реакциялар және тыныс алудың бұзылуы қауіпмен байланысты [24, 84]	Күшейтілген тотығу процестері (AOP), Фентон процестері, адсорбция [24, 85, 86]
Күкіртті және дисперсті бояғыштар (Direct Blue 71, Sulfur Black)	Тоқыма және былғары өнеркәсібі [24, 84]	Күкірт немесе хош иісті аминдер болады; иондық емес формалары суда нашар ериді [24, 84]	2 мг/м³	Геноуытты, аллергиялық дерматит пен мутацияларды тудырады. Организмдерде биожинақтауға қабілетті [84]. Төмен концентрацияда да жағымсыз иіске ие [84]	Коагуляция және флокуляция, биологиялық өңдеу, мембраналық әдістер (NF/RO) [24, 85]
Фенолды қосылыстар (хлорфенолдар, нитрофенолдар)	Мұнай өңдеу зауыттары, бояу өндірісі, фармацевтика және пестицидтер [11, 24]	Ерігіштігі жоғары, улы хош иісті қосылыстар; ыдырауға төзімді [11]	Фенолдың су тазалығындағы шекті мөлшері 1 мкг/л-ден аз [11]	Орталық жүйке жүйесіне, бүйректерге және бауырға әсер етеді; бұлшықет әлсіздігін, дірілдеуді және тыныс алудың тоқтауын тудырады [11]	Белсендірілген көмірдегі фотокаталитикалық ыдырау, айдау және адсорбция [11, 85]

Ауыр металдар

Ағынды суларда көбінесе органикалық бояғыштар ғана емес, сонымен қатар ауыр металдар, фармацевтикалық қосылыстар, пестицидтер және басқа да улы компоненттер бар күрделі қоспалар да кездеседі [3, 83]. Al, Cu, Pb, Hg, Fe, Co, As және Zn сияқты ауыр металдар бояғыш молекулаларымен байланысып, өртүрлі күрделі қосылыстар түзеді және адам ағзасына қатерлі ісік түрлері, деменция, нейроуыттылық және мүшелер жеткіліксіздігі сияқты бірқатар кері әсер етеді [10]. Мысалы, қорғасын иондары өте нейроуытты және когнитивті функцияны бұзуы мүмкін, ал кадмий мен сынап созылмалы аурулардың дамуымен және канцерогендік әсерлермен байланысты [84].

Судың ауыр металдармен ластануының негізгі себептері – тау-кен өнеркәсібі, металлургия, тыңайтқыш өндірісі, көлік және қалалық орта. Сондықтан ағынды суларды тазарту осы мәселелердің барлығын алдын алу және судың ластану деңгейін төмендету үшін өте маңызды болып табылады [1-3, 88].

Негізгі ауыр металдардың су жүйелеріне түсу көздері, рұқсат етілген концентрациялары және денсаулыққа келтіретін зияны 6-кестеде келтірілген.

Кесте 6 – Ауыр металдардың әсер ету сипаттамалары және ағынды судағы рұқсат етілген деңгейлері

Ауыр металл	Суды ластаушы көздер	Судағы формалары мен кешен түрлері	Рұқсат етілген концентрациялар	Адам және қоршаған ортаға келтіретін зияны	Жою әдістері
Қорғасын (Pb)	Батареялар, бояулар, шыны және баспа өнеркәсібі, құбырлар [23, 88, 89]	Pb ²⁺ иондары, ЭДТА және гумин қышқылдарымен қосылыстар түрінде [87]	10 мкг/л (ДДСҰ) [11, 89]	Орталық жүйке жүйесінің, бүйректің, бауырдың зақымдануы, анемия, балалардың IQ төмендеуі [7, 11, 23, 84]	Адсорбция (наноцеллюлоза), тұндыру, кері осмос, ион алмасу [84, 85, 88]
Хром (Cr)	Мырыштау, былғары илеу, тыңайтқыштар және тоқыма өнеркәсібі [8, 11, 89]	Cr(III) және өте улы Cr(VI); цитраттар мен ЭДТА байланысқан күрделі қосылыстар [11, 87, 89]	50 мкг/л (ДДСҰ) [8, 11]	Канцероген, өкпе обырын, аллергиялық дерматитті, асқазан-ішек жолдарының зақымдануын тудырады [5, 8, 11, 84]	Химиялық тотықсыздану (Cr ⁶⁺ →Cr ³⁺), адсорбция, фотокатализ [11, 87]
Кадмий (Cd)	Тау-кен өндіру, гальваникалық қаптау, батареялар, фосфат тыңайтқыштары өнеркәсіптері [7, 11, 23]	Бос Cd иондары, хлорид және органикалық кешендер [87]	3 мкг/л (ДДСҰ) [11, 89]	Бүйрек жеткіліксіздігі, өкпенің зақымдануы, сүйектің сынғыштығы, ағзалардың жоғары уыттылығына алып келеді [11, 84]	Ион алмасу, мембраналық сүзу (NF/RO), адсорбция [11, 83]
Сынап (Hg)	Электроника, химиялық реагенттер, фармацевтика, көмірді өңдеу [7, 9, 85]	Бейорганикалық және метилденген түрлері (MeHg) [11, 87]	1 мкг/л (ДДСҰ) [11, 89]	Миға (Минамата ауруы), бүйрек және тыныс алу мүшелеріне зақым келтіретін күшті нейротоксин [11, 84]	Адсорбция (модификацияланған гидрогельдер), сульфидтермен тұндыру [23, 89]
Мыс (Cu)	Металлургия, мырыштау, пестицидтер, құбыр коррозиясы [1, 11, 89]	Cu ²⁺ иондары, цитраттары бар қосылыстар, ЭДТА және аммиак қосылыстары [87]	2000 мкг/л (ДДСҰ) [11]	Бауыр мен бүйректің зақымдануы, құрысулар, шырышты қабықтың тітіркенуі, диарея [1, 11, 84]	Электролиз, адсорбция, мембраналық әдістер (RO/NF), коагуляция [11, 85, 87]
Мышьяк (As)	Пестицидтер, тау-кен өндірісі, металл балқыту, тыңайтқыштар өндірісі [7, 11, 91]	Арсениттер As(III) және арсенаттар As(V) [11, 91]	10 мкг/л (ДДСҰ) [91]	Канцероген, тері мен бауыр ісіктерін, тамырлар мен жүйкелердің зақымдануын тудырады [7, 11, 84, 91]	Темір оксидтеріне адсорбция, ион алмасу, бірге тұндыру [91]
Никель (Ni)	Болат балқыту, гальваникалық қаптау, батарея өндірісі [11, 87, 89]	ЭДТА, цитраттар және аммиак қосылған қосылыстары [87]	20-70 мкг/л (ДДСҰ) [11, 89]	Өкпе және синус қатерлі ісігі, өкпе фиброзы, дерматит және бүйрек жеткіліксіздігі [5, 11, 84]	Озондау (декомплексітеу), адсорбция және ион алмасу [11, 85]
Мырыш (Zn)	Гальваникалық қаптау, резеңке өндірісі, ауылшаруашылық ағынды сулары [7, 23, 89]	Негізінен тұрақсыз Zn ²⁺ иондары [87]	3-5 мг/л (ДДСҰ) [11, 89]	Тыныс алғанда асқазанның түйілуі, анемия, енжарлық және металл түтінінің қызбасы [11, 84, 89]	Коагуляция, тұндыру, адсорбция, мембраналық сүзу [11, 85, 89]

Дәстүрлі тазарту әдістерінің шектеулері

Ластаушы заттарды жою әдісін таңдау ағынды судың құрамына байланысты; коагуляция және флокуляция судағы қалқымалы қатты заттарды, коллоидтарды және органикалық бояғыштарды кетіруге өте қолайлы, алайда микроластағыштарды, тұрақты органикалық бояғыштарды, ауыр металл қосылыстарын және фармацевтикалық қосылыстарды тазалауда тиімсіз [92-94]. Электрохимиялық әдістер көп мөлшерде химиялық заттарды қажет етпейді және экологиялық таза болып табылады, алайда жоғары энергия тұтынуы, электрод коррозиясы және жабдықтың жоғары құны сияқты кемшіліктері бар [89, 95]. Мембраналық микросүзгілер 0,1 мкм диапазонындағы бөлшектерді азайтады, бірақ наноөлшемді иондық тұздар мен металдар ағынды суларда қалады [5, 35, 96]. Фотокатализ суды толығымен минералдандыру мүмкіндігімен ерекшеленеді, бірақ қуатты жарық көзін қажет етеді [97, 98]. Биологиялық тазарту салыстырмалы түрде тиімді және экологиялық таза болғанымен, ауыр металдарды терең жою қиын болып табылады [5, 98].

Ататылған әдістер тек белгілі бір ластаушы затты жоюмен шектеледі, қымбат жабдықты және жоғары энергия шығындарын талап етеді, сонымен қатар суды тазарту жабдықтарында улы қосалқы өнімдер жиналады, оларды қоршаған ортаға зиян келтірмейтіндей етіп жою қажет [5, 11]. Осы технологиялық және экономикалық шектеулер адсорбцияға – әсіресе наноцеллюлоза негізіндегі жаңа буын адсорбенттерге – деген ғылыми қызығушылықтың артуына негіз болуда.

Наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттер

Адсорбцияның жалпы принциптері

Адсорбция – ағын су құрамындағы ластаушы заттарды жоюдың кең таралған және тиімді әдісі [45, 100]. Материалды дұрыс таңдау адсорбцияның бірнеше артықшылықтарын бере алады, соның ішінде қолжетімділік, үнемділік, жоғары беттік аудан, кең pH диапазонында қолдану және жоғары тиімділік [45, 100]. Адсорбция кезінде ластаушы заттар сұйық фазадан қатты фазаға ауысады және адсорбент бетіне тартылады; бұл процестер негізінен Ван-дер-Ваальс күштері, сутектік байланыстар, ион алмасу, электромагниттік өзара әрекеттесулер және гидрофобты өзара әрекеттесулер арқылы жүзеге асады [45, 100].

Наноцеллюлоза негізіндегі материалдар жоғары меншікті беттік ауданға, кеуекті архитектураға, гидроксил және карбоксил топтарының көп мөлшеріне ие; бұл амин, тиол, сульфонат және басқа да функционалдық топтарды мақсатты түрде енгізуге мүмкіндік береді [3, 22, 23, 101]. Осы қасиеттерінің арқасында наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттер ластаушы заттарды электростатикалық тартылыс, ион алмасу, кешен түзу, сутектік байланыстар, гидрофобты өзара әрекеттесулер және π-π қабаттасу арқылы байланыстыра алады [27, 83, 101-103]. Наноцеллюлозаның белсенді функционалдық топтары мен негізгі адсорбция механизмдері 6-суретте схемалық түрде берілген.



Сурет 6 – Наноцеллюлозаның белсенді функционалдық топтары (-OH, -COOH, -NH₂) және олардың ластаушы заттармен өзара әрекеттесу механизмдері: электростатикалық тартылыс, ион алмасу, координациялық байланыс, сутектік байланыстар және π-π қабаттасу

pH және температураның адсорбция тиімділігіне әсері

Наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттердің тиімділігін анықтайтын екі негізгі физика-химиялық параметр – ерітіндінің pH-ы және процесс температурасы. Осы параметрлер

адсорбент бетіндегі функционалдық топтардың иондану күйін, ластаушы заттың зарядтық формасын және адсорбент-сорбат өзара әрекеттесу механизмін тікелей өзгертеді [118, 119].

pH-тың әсері. Наноцеллюлоза бетіндегі карбоксил ($-\text{COOH}$, $\text{pK}_a \approx 3,5-4,5$), гидроксил ($-\text{OH}$) және амин ($-\text{NH}_2$, $\text{pK}_a \approx 9-10$) топтары pH-қа тәуелді түрде иондалады. $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (нөлдік заряд нүктесі, әдетте наноцеллюлоза үшін pH 3-4) болғанда бет теріс зарядты иемденеді, бұл катионды ластаушыларды (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , катионды бояғыштар - метилен көгі) электростатикалық тартуды күшейтеді [118, 120]. Ауыр металдардың катиондары үшін оңтайлы pH әдетте 5-6 аралығында болады: $\text{pH} < 4$ кезінде H^+ иондары белсенді орталықтар үшін бәсекелеседі, ал $\text{pH} > 7$ кезінде металдар ерімейтін гидроксид түрінде тұнбаға түседі, бұл адсорбция механизмін бұзады. Мысалы, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ -L-цистеин-целлюлоза жүйесі Cd(II) , Ni(II) және Pb(II) иондарын оңтайлы pH 6,5-те 422-426 мг/г дейін адсорбциялайды [120].

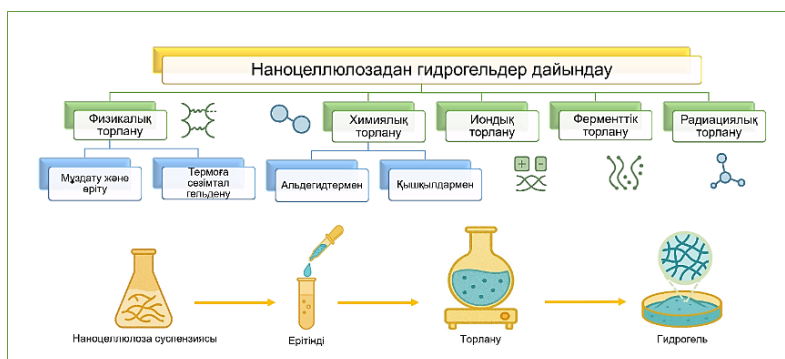
Cr(VI) жағдайы ерекше: ол суда HCrO_4^- және $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ аниондық формаларында болғандықтан, қышқыл ортада (pH 2-3) протонданған амин топтары ($-\text{NH}_3^+$) бар наноцеллюлоза композиттерімен тиімді байланысады [118]. Катионды бояғыштар (метилен көгі) үшін pH-тың 7-ден 10-ға өсуі адсорбция сыйымдылығын айтарлықтай арттырады: мысалы, ЦНК/КМЦ/цеолит мембранасында метилен көгі бойынша сыйымдылық pH 7-де 38,3 мг/г-ден pH 10-да 76,5 мг/г-ге дейін екі есеге өседі [121].

Температураның әсері. Наноцеллюлоза негізіндегі адсорбция процестерінің басым бөлігі - эндотермиялық сипатта ($\Delta H^\circ > 0$), яғни температура көтерілген сайын (25°C -тан 45°C -қа дейін) адсорбция сыйымдылығы артады. Ван-Гофф теңдеуі арқылы есептелген типтік термодинамикалық параметрлер: $\Delta G^\circ = -20 \dots -5$ кДж/моль (процестің өздігінен жүретіндігі), $\Delta H^\circ = +15 \dots +40$ кДж/моль (эндотермиялық), $\Delta S^\circ = +50 \dots +120$ Дж/(моль·K) (адсорбцияда беттегі реттілік азаяды) [119, 121]. Теріс ΔG° мәні процестің термодинамикалық қолайлылығын, ал оң ΔH° мәні – хемосорбцияның басым болатындығын растайды. Алайда, температура $60-70^\circ\text{C}$ -тан асқанда функционалдық топтардың деградациясы және беттік құрылымның бұзылуы адсорбция сыйымдылығын төмендетеді; сондықтан индустриялық процестер үшін $25-45^\circ\text{C}$ аралығы оңтайлы деп саналады [118, 119].

Осылайша, pH және температура нақты ағынды судың сипаттамаларына сәйкес алдын ала реттелуі керек: тоқыма stokтары үшін (жоғары pH) - катионды бояғыштарға арналған ТЕМРО-тотыққан НФЦ тиімді; гальваникалық stokтар үшін (қышқыл, Cr(VI) бар) – амин-функционализацияланған наноцеллюлоза қолайлы; ал фармацевтикалық stokтар үшін (күрделі органика) – МИП негізіндегі композиттер ұсынылады.

Гидрогельдер

Целлюлоза негізіндегі гидрогельдер – карбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза және этилцеллюлоза сияқты целлюлоза туындыларынан синтезделген үш өлшемді полимерлі жүйелер; олар адсорбция тиімділігінде маңызды рөл атқарады [23, 27, 90, 100]. Гидрогельдердің жоғары кеуектілігі және көптеген гидрофильді функционалдық топтары ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ және $-\text{SO}_3\text{H}$) оларға құрылымдық тұтастығын сақтай отырып, көп мөлшерде суды сіңіруге және сақтауға мүмкіндік береді [23, 27, 90, 100]. Наноцеллюлоза негізіндегі гидрогельдерді дайындаудың негізгі торлану стратегиялары 7-суретте көрсетілген.



Сурет 7 – Наноцеллюлоза негізіндегі гидрогельдерді дайындаудың жалпыланған схемасы: физикалық, химиялық, иондық, ферменттік және радиациялық торлану әдістері

Гидрогельдердің синтетикалық бояғыштарды жою тиімділігі

Наноцеллюлоза негізіндегі гидрогель жүйелері синтетикалық бояғыштарды тазартуда айтарлықтай нәтиже көрсетеді [24]. TEMPO-тотыққан наноцеллюлоза 769 мг/г метилен көгіне дейін адсорбциялайды, сульфатталған түрі 118 мг/г, ал периодат-тотыққан катионды наноцеллюлоза 556 мг/г дейін қышқыл қызыл GR және 2100 мг/г дейін Конго қызылының сорбциясын қамтамасыз етті [24]. Хитозан, карбоксиметилцеллюлоза және наноцеллюлоза негізіндегі жүйелер катионды және анионды бояғыштарды кетіруге қабілетті екені көрсетілді: рН 7 кезінде метилен көгінің шамамен 99%-ы және рН 3 кезінде метилен қызғылт-сарының шамамен 82%-ы; тіпті 20 регенерация циклінен кейін де тиімділік сақталатыны байқалды [23].

Гидрогельдердің ауыр металдарды жою тиімділігі

Карбоксилденген целлюлоза нанофибриллаларына негізделген гидрогельдер төрт сағат ішінде шамамен 171 мг/г адсорбциялық сыйымдылығымен Pb^{2+} -тің шамамен 90%-ын кетіреді, ал Cu^{2+} , Ni^{2+} және Hg^{2+} үшін алынған мәндер сәйкесінше 182-230 мг/г, шамамен 200 мг/г және шамамен 140 мг/г құрайды [84]. Күкірт қышқылымен белсендірілген каолинмен модификацияланған SA/CMC негізіндегі гидрогель адсорбенті Pb^{2+} үшін 879,84 мг/г және Cu^{2+} үшін 543,50 мг/г мәндерін көрсетті; бес сорбциялық-десорбциялық циклден кейін қорғасын үшін тиімділіктің шамамен 80%-ы және мыс үшін 79%-ы сақталды [1].

Наноцеллюлоза негізіндегі гидрогельдердің органикалық бояғыштар мен ауыр металдарды адсорбциялаудағы тиімділігі 7, 8-кестеде жинақталған.

Кесте 7 – Наноцеллюлоза негізіндегі гидрогельдердің бояғыштарды адсорбциялаудағы тиімділігі

Адсорбент	Бояғыш түрі	Qmax, мг/г	Механизм ерекшелігі	Сілтеме
CMC/PAA/GO гидрогель	Метилен көгі	138,4	Электростатикалық өзара әрекеттесу	[3, 100]
Магниттік НЦ (m-Alg/RH)	Метилен көгі	274,9	Магнитпен бөлу	[84, 100]
PAA/CS/Fe ₃ O ₄ (магниттік қосылыс)	Метилен көгі	1603,0	Электростатикалық өзара әрекеттесу, ісіну дәрежесінің жоғары болуы	[85]
THFC/GO/PEI гидрогель	Метилен көгі	32,3	Компоненттердің синергиясы	[19]
Крахмал-g-P (AMPS-co-AA)/MCHNs	Кристалды күлгін	2500,0	3D құрылымына байланысты өте жоғары сорбция	[23]
CS/CMC-PEG гидрогель	Конго қызылы	1053,88	п-п өзара әрекеттесу және сутектік байланыстар	[23, 100]
Chlorella vulgaris-тан НЦ	Метилен көгі	109,03	Сыйымдылық 4 есеге артады	[12]
HEC және лигнин негізіндегі гидрогель	Родамин 6G	153,0	п-п өзара әрекеттесу және гидрофобты байланыстар	[85, 100]
Аэрогель CMC/НФЦ-С	Метилен көгі	579,50	Жоғары кеуектілік және электростатикалық тартылыс	[3]
SA/AAC/графит	Малахит жасылы (MG)	628,9	Ион алмасуы, электростатикалық тартылыс	[85]
БНЦ (бактериалды наноцеллюлоза)	Метил қызғылт-сары (MO)	93-96 % (жою)	Гидрофобты байланыс	[102]
SA/CMC/SKL (каолинмен модификацияланған)	Метилен көгі	805,16	Ион алмасуы, электростатикалық тартылыс	[1]
CS-g-PAA/HT (галлуазит)	Метилен көгі	1336,05	Электростатикалық өзара әрекеттесу (-COO ⁻ /MB ⁺), сутектік байланыстар	[102]

Кесте 8 – Наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттердің ауыр металдарды тазалаудағы тиімділігі

Адсорбент (Композит)	Металл ионы	Qmax, мг/г	Тазарту механизмі	Оптималды рН/регенерация циклы	Сілтеме
1	2	3	4	5	6
НОНФЦs (азотпен тотыққан джут нанофибриллдері)	Pb^{2+}	2270,0	Электростатикалық тартылыс, координациялық байланыстардың түзілуі	-	[104]
NaAlg/PAMPS	Pb^{2+}	2042,0	Хелатация және электростатикалық өзара әрекеттесу	рН 11 / 5 цикл	[100]
SLS/DTPA@ZIF-8 (Лигносультфонат/MOF)	Pb^{2+}	1021,85	Беттік комплекс түзілу және ион алмасу	рН 6 / 5 цикл (0.1M HNO ₃)	[83]

1	2	3	4	5	6
Хитозан-g-РАА + ЦНК	Pb ²⁺	935,8	Функционалдық топтармен үйлестіру (-COOH, -OH)	pH 4 / 5 цикл (0.1M HCl)	[23, 104]
SA/CMC/SKL (Альгинат/KMЦ/Каолин)	Pb ²⁺	879,84	Хелатация, иондық алмасу және электростатикалық өзара әрекеттесу	pH 4 / (0.1M HCl)	[1]
Целлюлоза-g-акрил қышқылы	Pb ²⁺	825,7	Металл катиондары мен -COO ⁻ топтары арасындағы иондық алмасу	pH 5-6 / 3 цикл (15% жоғалту)	[105]
Тиолмен модификацияланған НЦ (аэрогель)	Hg ²⁺	700,0	Химиялық кешен түзілуі және күкірт атомдарымен әрекеттесуі	3 цикл (Na-EDTA)	[45, 104]
Ксилан байгемицеллюлоза-g-AA	Pb ²⁺	683,0	Хелатация, иондық алмасу	pH 5-6 / бірнеше рет қайта пайдалану	[102, 106]
SA/НФЦ микросфералары	Pb ²⁺	676,97	-COO ⁻ және -ОН топтарымен электростатикалық өзара әрекеттесу	pH 5	[5, 102, 106]
НЦ/CDs/титанат (Флуоресцентті гидрогель)	Cr(VI)	648,4	Электростатикалық адсорбция және амин топтарымен кешен түзілу	-	[23, 26]
SA/CMC/SKL	Cu ²⁺	543,51	Ион алмасуы және беттік кешен түзілуі	pH 5 / 1 M HCl	[1]
CMC/PEI (МКЦ және полиэтиленмин)	Cr(VI)	312,5	-NH ₂ -ға электростатикалық тартылыс және Cr ³⁺ дейін тотықсыздану	Қышқылдық орта / 4 цикл	[85, 104]
CMC/PAM (МКЦ және полиакриламид)	Cd ²⁺	256,4	Амид және карбоксил топтарымен координация	pH 5,5	[85, 91, 104]
Биогибридті НЦ/хитин (Аэрогель)	As(III)	217,0	Сутектік байланыстар және электростатикалық өзара әрекеттесу	Бейтарап орта	[23, 104]

Мембраналар

Наноцеллюлоза негізіндегі мембраналар адсорбент пен селективті тосқауылдың қасиеттерін біріктіреді; бұл оларға ластаушы заттарды тек байланыстыру арқылы ғана емес, сонымен қатар өлшемдік іріктеу және бақыланатын сүзу механизмдері арқылы да жоюға мүмкіндік береді [5, 22]. Натрий альгинатына, целлюлоза нанофибриллаларына және UiO-66 негізіндегі композиттік мембрана 0,4 МПа қысымда Pb²⁺-тің 99,9%-ын, Cu²⁺-тің 98,5%-ын және Cd²⁺-тің 96,5%-ын сақтап қалды, ал Конго қызылын, тартразинді және метилен көгі бояғышын кетіру 98%-дан асты [5]. Сонымен қатар сүзу және регенерацияның он циклынан кейін мембрана бастапқы тиімділігінің 90%-дан астамын сақтап қалды [5].

ЦНК/НФЦ-мембраналар фильтрация мен деионизацияда, сондай-ақ су-мұнай эмульсияларын бөлуде қолданылады; жоғары кеуектілік пен гидрофильді қабат тиімді сүзуді салыстырмалы төмен гидравликалық кедергімен қамтамасыз етеді.

Аэрогельдер

Нановолокондардан жасалған аэрогельдер өте төмен тығыздықпен (2 мг/см³-ден аз) және ультражоғары кеуектілікпен (>99%) сипатталады; олардың су ұстау қабілеті өз салмағынан жүздеген есе асады (≈100 г/г дейін) [107]. НФЦ/графен наноқабатты нанокомпозиттік аэрогельдер метилен көгі үшін 1178 мг/г және Конго қызылы үшін 585 мг/г сорбциясын көрсетті, ал кеуекті rGO/ЦНК құрылымдары бояғыштар үшін 850 мг/г дейінгі сорбцияны көрсетті [3, 22].

Гидрофобталған наноцеллюлоза негізіндегі аэрогельдер мұнай өнімдерін сіңіруде де жоғары тиімділік көрсетеді: 279 г/г кастор майын, 101 г/г дизель отынын және 185 г/г өсімдік майын сіңіре алады, ал су-органикалық қоспалардың бөліну тиімділігі 99,97%-ға жетеді [22].

Басқа органикалық ластаушыларды жою

Наноцеллюлоза фенолдық қосылыстарды, антибиотиктерді, пестицидтерді және мұнай өнімдерін қоса алғанда, басқа органикалық ластаушы заттарды ағын сулардың құрамынан тазалауда да жоғары тиімділікке ие. ZnO және магнетитпен модификацияланған целлюлоза ацетатына негізделген композит екі сағат ішінде фенолды шамамен 64%-ға кетірді [101]. Наноцеллюлозаның ауылшаруашылық ағынды сулары мен топырақ ерітінділерінен алынған нитраттарды, сондай-ақ хлорпирифос, тетраконазол, диурон, дифеноконазол және нитенпирам сияқты пестицидтерді тиімді байланыстыру мүмкіндігі көрсетілген [25]. Антибиотиктерді жою бойынша: ZIF-67/альгинат үшін ципрофлоксациннің сорбциялық сыйымдылығы 364,89 мг/г құрады, ал CNT/GO/SA негізіндегі үш торлы жүйелер үшін ципрофлоксациннің сыйымдылығы 158,5 мг/г-ға жеткен [83].

Сенсорлық және мониторинг жүйелері

Наноцеллюлоза негізіндегі гидрогельдер қоршаған ортаны бақылау платформалары ретінде де зерттелуде [26]. Наноцеллюлозаға, титанат нанопибриллаларына және көміртек кванттық нүктелеріне негізделген флуоресцентті гидрогельдер Cr(VI)-ны бір мезгілде анықтауға және жоюға қабілетті: флуоресценция ион концентрациясының артуымен басылады, бұл жылдам визуалды реакцияны қамтамасыз етеді [26]. Осыған ұқсас алтын нанокластерлері бар жүйелер Hg^{2+} үшін жоғары сезімталдықты көрсетті; аналитикалық және қайта қалпына келтіру функцияларын бір материалда біріктіруге болатыны осы зерттеулерден айқын көрінеді [26].

Наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттердің артықшылықтары, кемшіліктері және болашақ зерттеу бағыттары

Артықшылықтары

Соңғы жылдары наноцеллюлоза негізіндегі материалдар ластанған ортаны тазарту және қайта қалпына келтіру технологияларында қолданылатын экологиялық таза адсорбенттерді дайындау үшін ең перспективті көпфункционалды материалдардың бірі болып саналды; бұл наноцеллюлозаның су жүйелерінен әртүрлі ластаушы заттарды кетіруде жоғары тиімділікті қамтамасыз ететін физикалық-химиялық, құрылымдық және экологиялық сипаттамалардың бірегей үйлесіміне байланысты [3, 22, 101].

Жаңартылатын шикізат және экономикалық тиімділік

Наноцеллюлозаны ағаш, ауыл шаруашылық қалдықтары және басқа да лигноцеллюлозалық ресурстарды қоса алғанда, биомассаның кең ауқымынан алуға болады [20]. Ауыл шаруашылығы қалдықтарын (күріш қабығы, торт, сабан) шикізат ретінде пайдалану өндірісті белсендірілген көмір сияқты дәстүрлі сорбенттерге қарағанда арзанырақ етеді [21, 35, 102].

Биоыдырауы және қоршаған ортаға үйлесімділігі

Көптеген синтетикалық полимерлерден айырмашылығы, наноцеллюлоза негізіндегі материалдар тұрақты улы қалдықтар түзбейді және биологиялық ыдырауы жеңіл, бұл оларды экологиялық таза адсорбенттер қатарына қосады [3].

Жоғары меншікті беттік аудан және химиялық белсенділік

Наноцеллюлоза материалдарының жоғары меншікті беттік ауданы (жүздеген m^2/g) көптеген қолжетімді сорбциялық орындарды қамтамасыз етеді [22, 23, 83, 101]. -ОН, -COOH және $-NH_2$ сияқты белсенді функционалдық топтардың болуы ауыр металл иондарымен координациялық байланыстар түзуге, ион алмасуына қатысуға, сутектік байланыстарды түзуге және электростатикалық тартылысты қамтамасыз етуге көмектеседі [45, 101, 102].

Механикалық қасиеттері

Наноцеллюлоза композиттік гидрогельдерде күшті армирлеуші агент ретінде әрекет етеді, олардың беріктігі мен құрылымдық тұрақтылығын айтарлықтай арттырады [25, 26, 102].

Регенерация қабілеті

Адсорбенттерді бірнеше рет (кейбір жағдайларда 20 циклге дейін) қалпына келтіруге болады; жұмсақ элюенттерді (қышқыл немесе сілті) қолданған кезде 80-90%-дан астам тиімділікті сақтайды [23, 35, 83, 102].

6.1.6. Функционализация мүмкіндігі

Металл оксидтері, көміртекті материалдар немесе металл-органикалық қаңқалар сияқты әртүрлі нанотолтырғыштарды енгізу жақсартылған сорбциялық қасиеттері бар гибриді жүйелерді жасауға мүмкіндік береді [5, 83].

Наноцеллюлоза адсорбенттерінің негізгі артықшылықтары мен кемшіліктері 9-кестеде жинақталған.

Кесте 9 – Наноцеллюлозаның артықшылықтары мен кемшіліктерін салыстыру кестесі

Артықшылықтары	Сипаттамасы	Сілтеме
Экологиялық	Наноцеллюлоза – биомассада алынған толығымен жаңартылатын және биологиялық ыдырайтын материал. Ол улы бөлінділер шығармайды, сондықтан қоршаған ортаға зиянсыз.	[20, 25, 35, 102, 104, 105]
Меншікті беттік аудан	Материалдың өте жоғары меншікті беттік ауданы бар (жүздеген м ² /г), бұл ластаушы заттарды ұстап қалу үшін көптеген белсенді орталықтарды қалыптастырады. Бұл жоғары адсорбциялық қабілетті қамтамасыз етеді.	[19, 20, 24, 102]
Химиялық белсенділік	Беткі гидроксил топтарының көптігі белгілі бір иондарды немесе бояғыштарды селективті түрде жою үшін оңай химиялық функционалдандыруға (карбоксилдеу, аминдеу, полимер егу) мүмкіндік береді.	[27, 34, 45, 105]
Механикалық қасиеттері	Наноцеллюлоза композиттік гидрогельдерде күшті армируші агент ретінде әрекет етеді, олардың беріктігі мен құрылымдық тұрақтылығын айтарлықтай арттырады.	[25, 26, 102]
Экономикалық тиімділік	Ауыл шаруашылығы қалдықтарын (күріш қабығы, торт, сабан) шикізат ретінде пайдалану өндірісті белсендірілген көмір сияқты дәстүрлі сорбенттерге қарағанда арзанырақ етеді.	[21, 35, 102]
Регенерация	Адсорбенттерді бірнеше рет (кейбір жағдайларда 20 циклге дейін) қалпына келтіруге болады, сонымен қатар жұмсақ элюенттерді (қышқыл немесе сілті) қолданған кезде 80-90%-дан астам тиімділікті сақтайды.	[23, 35, 83, 102]
Кемшіліктері	Сипаттамасы	Сілтеме
Агломерация	Жоғары беттік энергиясы және күшті сутектік байланыстардың түзілуіне байланысты нанобөлшектер агрегатқа бейім, бұл қолжетімді беттік ауданды күрт азайтады.	[24, 35, 102]
Масштабталу	Көптеген синтез әдістері зертханада жоғары нәтиже көрсетеді, бірақ өнеркәсіптік масштабқа көшіру процесті басқарудың күрделілігіне және шикізаттың гетерогенділігіне байланысты қиын.	[23, 90, 101, 102]
Энергия шығыны	Механикалық өндіріс әдістері (жоғары қысымды гомогендеу, ұнтақтау) айтарлықтай энергия шығынын талап етеді, бұл өнімнің құнын арттырады.	[21, 23, 101]
Сілтіленуі	Адсорбент матрицасынан тазартылған суға нанобөлшектердің немесе катализаторлардың сілтіленуі екінші реттік ластануды тудыруы мүмкін және уыттылықты бағалауды қажет етеді.	[23, 35, 90]
Ылғалдылықтың әсері	Кептірілген кезде наноцеллюлоза «мүйіздену» процесінен өтіп, икемділігін және қайта таралу қабілетін жоғалтуы мүмкін.	[21, 24, 35]
Күрделі матрицалар	Зерттеулердің көпшілігі бір ластаушы заттан тұратын модельдік ерітінділерде жүргізіледі; нақты ағынды суларда бәсекелес иондар адсорбция тиімділігін айтарлықтай төмендетуі мүмкін.	[83, 84, 102, 104]

Нақты ағынды суларда тиімділік және тұрақтылық

Наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттердің зертханалық модельдік ерітінділерде көрсеткен жоғары сорбциялық сыйымдылығы нақты өнеркәсіптік ағынды суларда үнемі сол деңгейде сақтала бермейді. Бұл айырмашылықтың басты себебі – нақты ағындылардың күрделі матрицасы: жоғары минералдану (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+}), еріген органикалық зат, өлшенген бөлшектер, майлар, беттік-белсенді заттар және иондық күштің жоғары болуы [110, 111]. Бұл компоненттер адсорбция бәсекелестігі, функционалдық топтардың экрандалуы және бетте қабықша қалыптасуы арқылы мақсатты ластаушы затқа қатысты сорбциялық сыйымдылықты 20-60%-ға дейін төмендетеді [111, 112].

Функционалдық топтардың тұрақтылығы да маңызды фактор. ТЕМРО-тотыққан НФЦ-де карбоксил топтары, амин- және тиол-модификацияланған наноцеллюлозада сәйкесінше – -H_2 және -SH топтары – ұзақ экспозицияда, әсіресе төмен рН ($\text{pH} < 3$) мен жоғары температурада ($> 60^\circ \text{C}$) ішінара деградацияға ұшырайды. Соған қарамастан, ТЕМРО-НФЦ негізіндегі сүзгі-мембраналар Cu(II) және Ca(II) иондарын адсорбциялауда 76-90% бастапқы сыйымдылықты регенерация циклінен кейін қалпына келтіреді, бұл пилоттық-ауқымды сынақтармен расталған [110]. МИП-графтталған ЦНФ адсорбенттер 10 цикл регенерациядан кейін де сыйымдылықты елеусіз жоғалтады, ал фенол-импринтталған ЦНФ құрылымдық ұқсас

қосылыстар (2-хлорфенол, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол) болған жағдайда да фенолды 97% тиімділікпен адсорбциялайды [112].

Механикалық тұрақтылық пен биодеградация қарама-қарсы талаптарды тудырады: наноцеллюлоза материалдары экологиялық таза және биоыдырайтын болғаны дұрыс, бірақ өнеркәсіптік сүзгі ретінде олар механикалық жүктемеге, ағым қысымына және микробтық әсерге ұзақ мерзімді төзуі керек. Бұл қайшылықты шешу үшін соңғы зерттеулерде наноцеллюлозаны МОК (металл-органикалық қаңқалар), графен оксиді, Fe_3O_4 наноқұрылымдары және цеолиттермен біріктіру ұсынылады – бұндай композиттер жеке наноцеллюлоза адсорбенттеріне қарағанда екі-үш есе жоғары циклдік тұрақтылық көрсетеді [92, 108].

Алайда, жарияланған жұмыстардың басым бөлігі (>85%) зертханалық деңгеймен шектеледі; пилоттық және жартылай өнеркәсіптік сынақтар саны өте аз [110]. Осыған байланысты нақты өнеркәсіптік ағынды суларда (тоқыма, гальваника, фармацевтика, мұнай өңдеу) ұзақ мерзімді тестілеу, сондай-ақ биообрастанудан қорғау стратегияларын (мысалы, антимикробтық агенттермен бірге функционализациялау) әзірлеу – наноцеллюлоза адсорбенттерінің шынайы индустриялық енгізілуі үшін шешуші маңызды қадамдар болып табылады.

Экономикалық тиімділік және дәстүрлі адсорбенттермен салыстыру

Наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттердің өнеркәсіптік қолданылуы тек техникалық көрсеткіштерге ғана емес, экономикалық тиімділікке де байланысты. 2023 жылы жүргізілген жүйелі техника-экономикалық талдау мәліметтері бойынша, қазіргі өндіріс масштабында ЦНҚ-ның минималды сату бағасы шикізат пен өндіріс жолына байланысты 7-15 USD/кг, НФЦ үшін 5-10 USD/кг, ал БНЦ-ның өзіндік құны 20-40 USD/кг деңгейінде бағаланады [113]. Бұл көрсеткіштер белсенді көмір (~1-3 USD/кг), цеолиттер (~0,5-2 USD/кг) және хитозан (~10-20 USD/кг) сияқты дәстүрлі адсорбенттермен салыстырғанда әлі де жоғары [113, 114].

Алайда, тура бағаны салыстыру толық экономикалық көріністі бермейді. Наноцеллюлоза адсорбенттерінің меншікті сорбциялық сыйымдылығы (мг/г) белсенді көмірден 3-10 есе, цеолиттерден 5-15 есе жоғары болуы мүмкін [111, 114]. Бұл бір килограмм ластаушы затты жою үшін қажетті материалдың массасы пропорционалды түрде аз болатынын білдіреді. Сонымен қатар, функционализацияланған наноцеллюлоза (әсіресе МИП негізіндегілер) селективтілік бойынша дәстүрлі адсорбенттерден айтарлықтай асып түседі, бұл көпсатылы тазарту қажеттігін азайтады [112]. Регенерация қабілеті жоғары (10-20 циклге дейін 80-90% сыйымдылықты сақтау) болғандықтан, адсорбенттің «тиімді» өзіндік құны (кг адсорбент × цикл саны негізінде) бәсекеге қабілетті деңгейге жақындайды.

Бұған қоса, ауылшаруашылық қалдықтарынан (күріш қауызы, соя қабығы, жүгері қауызы, бадам қабығы) алынған наноцеллюлоза бағасы 2-5 USD/кг деңгейіне дейін төмендеуі мүмкін; мұндай материалдар ауыр металдарды (Pb, As) тиімді сорбциялай алады және тұрақты даму принциптеріне толық сәйкес келеді [115, 116]. Терең эвтектикалық еріткіштер мен ультрадыбыстық өңдеуді біріктіретін «жасыл» әдістер күшті қышқылдарды (H_2SO_4) пайдалану қажеттігін азайтады, еріткіштер қайта пайдаланылады, ал энергия шығыны 15-25%-ға төмендейді [117, 108].

Осылайша, наноцеллюлоза адсорбенттері қазіргі уақытта құны жағынан муниципалдық ауқымдағы сумен жабдықтау жүйелерінде кең таралған белсенді көмір мен цеолиттерге бәсекелес бола алмайды. Алайда олар концентрацияланған өнеркәсіптік ағындыларды тазалауда (гальваника, тоқыма, фармацевтикалық өндіріс, сирек металдарды қалпына келтіру) - яғни жоғары сорбциялық сыйымдылық, селективтілік және биоыдырау қажет болатын ерекше ниша салаларында – технологиялық және экологиялық тұрғыдан айқын артықшылық көрсетеді.

Болашақ зерттеу бағыттары

Жалпы алғанда, ұсынылған әдебиеттерді талдау наноцеллюлозаның қоршаған ортаға қолданылуы өте алуан түрлі екенін және ағын суларды ластаушы жеке заттардың қарапайым сорбциясынан әлдеқайда тиімдірек екенін көрсетеді [19, 20, 22, 25, 26, 83, 101]. Дегенмен, бұл салада бірқатар ғылыми және технологиялық олқылықтар сақталуда.

Көпкомпонентті жүйелерді зерттеу. Нақты көп компонентті жүйелердегі ластаушы заттардың адсорбциялық процестерін егжей-тегжейлі зерттеу қажет, себебі зертханалық зерттеулердің көпшілігі модельдік ерітінділерді қолдану арқылы жүргізіледі [45, 90]. Нақты

ағынды суларда бәсекелес иондар адсорбция тиімділігін айтарлықтай төмендетуі мүмкін [83, 84, 102, 104].

Көпфункционалды композиттер жасау. Бірнеше суды тазарту механизмдерін біріктіретін көпфункционалды наноцеллюлоза негізіндегі композиттерін жасау [5, 83]. Металл-органикалық қаңқаларды, көміртекті материалдарды немесе металл оксидтерін қамтитын гибриді жүйелер бір мезгілде ластаушы заттарды адсорбциялай алады, олардың ыдырауын катализдей алады және селективті сүзуді қамтамасыз ете алады.

Механикалық тұрақтылықты арттыру. Көптеген регенерация циклдарында тиімділігін сақтай алатын тұрақты және механикалық тұрғыдан берік наноцеллюлоза материалдарын әзірлеу қажет [45, 90].

Изоцианатты модификацияны тереңдету. Изоцианаттар арқылы функционализацияланған наноцеллюлоза адсорбенттері ауыр металдар мен органикалық бояғыштарды жоюда жоғары тиімділік көрсеткенімен, бұл бағытта жүйелі зерттеулер әлі де жеткіліксіз. Әсіресе ТД-изо-Ц, ДФМД-изо-Ц және ГМД-изо-Ц негізіндегі наноцеллюлоза композиттерінің нақты ағынды сулардағы адсорбциялық мінез-құлқын зерттеу болашақтың маңызды бағыты болып табылады [47, 48].

Өнеркәсіптік масштабтаудың нақты әдістері. Наноцеллюлоза өндірісінің дәстүрлі батч-режимдегі қышқыл гидролизі мен TEMPO-тотығуы жоғары энергия мен реагент шығынын талап етеді. Соңғы жылдары бірнеше нақты технологиялық шешім ұсынылды:

(1) Терең эвтектикалық еріткіштер (deep eutectic solvents, DES) – холин хлориді/щавель қышқылы жүйесі ультрадыбыспен біріктірілгенде бір өтпеді крафт-целлюлозаны ЦНФ/ЦНК-ға ыдыратады; DES қайта пайдаланылады, бұл H_2SO_4 қажеттігін азайтады және жасыл химия принциптеріне сай келеді [117];

(2) Жұмсақ тазалау (moderate refining) және көбік флотациясы (froth flotation) комбинациясы – пилоттық масштабта жылдық операциялық шығын 7312 AUD/тонна болатын экономикалық тиімді сценарий ұсынады; сезгіштік талдау капитал шығындарын басты фактор ретінде анықтайды [115];

(3) Ферменттік гидролиз (рекомбинантты эндоглюканазалар) – қышқылсыз жол, бірақ ферменттің құны әлі жоғары;

(4) Үздіксіз ағынды (continuous-flow) TEMPO-тотықтыру реакторлары – NaOCl тұтынуын 30-40%-ға азайтады және өнімнің біркелкілігін қамтамасыз етеді.

Нақты технологиялар мен интеграция шешімдері. Наноцеллюлоза адсорбенттерін қолданыстағы суды тазарту жүйелеріне біріктіру үшін келесі нақты бағыттар перспективалы:

(1) Магнитті наноцеллюлоза композиттері (Fe_3O_4 -функционализацияланған ЦНК/НФЦ, сондай-ақ наноцеллюлоза-МОК гибридітері) - сыртқы магнит өрісі арқылы тазартылған судан жеңіл бөлінеді; мұндай композиттер антибиотиктер, ауыр металдар мен бояғыштарды тиімді адсорбциялайды және биоыдырайтын қаңқа мен жоғары беттік ауданды біріктіреді [122];

(2) Наноцеллюлоза мембраналарын мембраналық биореакторларда (MBR) және жұқа қабатты нанокомпозитті (TFN) мембраналарда пайдалану – антифулинг қасиеттерін арттырады және тазарту тиімділігін жақсартады;

(3) Грануланған наноцеллюлозалы бағаналық жүйелер – зертханалық партиялық тестерден көрі өнеркәсіптік ағынды суды үздіксіз өңдеуге жақын келеді;

(4) Фермент иммобилизацияланған наноцеллюлоза (лакказа, пероксидаза) – органикалық ластаушыларды тек сорбциялап қана қоймай, каталитикалық ыдыратады;

(5) Микропластик жою жүйелері – татбақ бактериалдық целлюлоза мен TEMPO-НФЦ гидрогельдері полистирол және басқа микропластиктерді 93-96% тиімділікпен ұстайды – суды тазартудың жаңа бағыты [111].

Стандарттау және қауіпсіздік. Өнеркәсіптік қолдануға ауысу үшін наноцеллюлоза адсорбенттерін сипаттауға арналған бірыңғай ISO/ASTM стандарттарын әзірлеу және тазартылған судағы қалдық наноцеллюлоза бөлшектерінің уыттылығы мен биожинақталуын бағалау өзекті міндеттер болып табылады. Бұл аспектілер қазіргі әдебиетте жеткіліксіз қамтылған және болашақ зерттеулер үшін маңызды олқылық болып қалады.

Қорытынды

Осы шолу мақаласында судағы органикалық және бейорганикалық ластаушыларды жоюға арналған функционалданған наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттердің түрлері, алу

мен функционалдандыру әдістері, тиімділігі және болашақ даму перспективалары жан-жақты талданды.

Талдаулардан наноцеллюлоза негізіндегі материалдардың ағын сулардан синтетикалық бояғыштарды, ауыр металдарды, мұнай өнімдерін, антибиотиктерді, пестицидтерді және басқа да органикалық қосылыстар түріндегі ластаушы заттардың кең ауқымын тиімді түрде жоя алатыны байқалады. Целлюлоза нанокристалдары (ЦНК), нанофибриллалы целлюлоза (НФЦ) және бактериялық наноцеллюлоза (БНЦ) – әрқайсысы өзіндік морфологиясымен, кристалдылығымен және функционалдық мүмкіндіктерімен ерекшеленетін - адсорбциялық материалдар жасау үшін бай шикізат болып табылады [3, 13, 20, 22].

Беттік модификация - атап айтқанда ТЕМПО-тотығыуы, сульфаттау, аминдеу, тиол функционализациясы және изоцианаттар арқылы өңдеу – наноцеллюлозаның адсорбциялық қасиеттерін мақсатты түрде реттеуге мүмкіндік беретін стратегиялық тәсіл болып табылады [14-17, 29]. Фенилизоцианат, толуол диизоцианаты (ТД-изо-Ц) және дифенилметан диизоцианаты (ДФМД-изо-Ц) сияқты моно- және диизоцианаттардың қолданылуы наноцеллюлозаның полярсыз матрицалармен үйлесімділігін арттырып, композиттік адсорбенттердің жаңа буынын жасауға жол ашады [16-18].

Гидрогельдер, мембраналар, аэрогельдер және композиттік жүйелер түріндегі наноцеллюлоза негізіндегі адсорбенттер жоғары сорбциялық сыйымдылықты – метилен көгі үшін 769 мг/г-дан 2500 мг/г-ға дейін, қорғасын иондары үшін 879 мг/г-дан 2270 мг/г-ға дейін – және жақсы регенерация қабілетін (20 циклге дейін 80-90% тиімділікпен) көрсетеді [1, 23, 24, 104]. Наноцеллюлозаның MOF құрылымдарымен, графен оксидімен және магниттік нанобөлшектермен үйлесуі селективтілікті одан әрі жақсартып, бір материалда бірнеше ластаушы зат класын бір мезгілде жоюға мүмкіндік береді [5, 108].

Наноцеллюлоза адсорбенттерінің айрықша артықшылығы – оларды күріш қабығы, соя қабығы, зірә қабығы сияқты ауылшаруашылық қалдықтарынан алу мүмкіндігі [19-21]. Бұл тәсіл тұрақты даму және айналмалы экономика қағидаттарына толық сәйкес келеді: агроқалдықтар бағалы шикізатқа айналады, қоршаған ортаға түсетін жүктеме азаяды.

Алайда осы саладағы бірқатар мәселелер толық шешімін таппаған. Нанобөлшектердің агрегациялану үрдісі, механикалық беріктіктің төмендігі, өнеркәсіптік масштабтаудың күрделілігі және нақты көпкомпонентті ағынды суларда тиімділіктің төмендеуі - болашақ зерттеулердің басым бағыттары болып табылады [22, 24, 83, 90]. Сонымен қатар, изоцианат модификациясы негізіндегі наноцеллюлоза адсорбенттерінің нақты ағынды сулардағы мінез-құлқын жүйелі зерттеу, сондай-ақ суды тазарту жүйелеріне кіріктіруге арналған пилоттық сынақтар жүргізу қажет.

Жалпы алғанда, наноцеллюлоза және оның функционалданған туындылары – жаңартылатын шикізат, биоыдырағыштық, жоғары сорбциялық сыйымдылық, химиялық түрлендіру мүмкіндігі және айналмалы экономикада пайдалану перспективасының бірегей үйлесімі арқасында – ағын суларды тазарту және қоршаған ортаны қорғауға арналған тұрақты адсорбциялық технологияларды дамытудың ең перспективті бағыты болып табылады [3, 22, 83, 101].

Әдебиеттер тізімі

1. Construction of cellulose-based hydrogel compounded with modified kaolin and its removal performance for heavy metal ions and dyes in water / J. Chen et al // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – Vol. 306. – P. 141398.
2. Zhang Y. Construction of three-dimensional aerogels from electrospun cellulose fibers as highly efficient and reusable oil absorbents / Y. Zhang, Y. Wang // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 353. – P. 128604.
3. Cellulose based membranes, hydrogels and aerogels for water treatment application / K. Sharma et al // Industrial Crops & Products. – 2025. – Vol. 225. – P. 120474.
4. Qadir M. Domestic wastewater treatment and agricultural reuse progress and reporting challenges / M. Qadir, P. Drechsel, E.R. Jones // Discover Water. – 2025.
5. Sodium alginate-based nanocomposite hydrogel membrane for removal of heavy metal ions and dyes in water / J. Qiao et al // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – Vol. 307. – P. 142109.

6. Synergistic coacervation-micelle extraction enables rapid and efficient removal of ultrahigh-concentration organic dyes from wastewater / T. Wang et al // *Chemical Engineering Journal*. – 2026. – Vol. 529. – P. 173028.
7. Wastewater as a driver of heavy metal pollution in river catchments – A study of possible scenarios / D. Matuszewska et al // *Journal of Hazardous Materials*. – 2025. – Vol. 499. – P. 140029.
8. Tejada-Tovar C. Removal of Metals and Dyes in Water Using Low-Cost Agro-Industrial Waste Materials / C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortíz, R. Ortega-Toro // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13. – P. 8481.
9. Dyes and Heavy Metals Removal from Aqueous Solutions Using Raw and Modified Diatomite / S.G. Muntean et al // *Processes*. – 2023. – Vol. 11. – P. 2245.
10. Phytoremediative adsorption methodologies to decontaminate water from dyes and organic pollutants / A. Kanwal et al // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13. – P. 26455-26474.
11. Recent advances in wastewater treatment technologies: Innovations and new insights / A.K. Worku et al // *Energy Reviews*. – 2025. – Vol. 4. – P. 100164.
12. Marinho E. Cellulose: A comprehensive review of its properties and applications / E. Marinho // *Sustainable Chemistry for the Environment*. – 2025. – Vol. 100283.
13. Sanchez-Salvador J.L., Xu H., Balea A., Fuente E., Monte M.C., Blanco A., Negro C. Nanocellulose, a Promising Raw Material: Improving the Scalability of TEMPO-Mediated Oxidation Process.
14. Fraschini C. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose nanocrystals (CNCs) / C. Fraschini, G. Chauve, J. Bouchard // *Cellulose*. – 2017. – Vol. 24. – P. 2775-2790.
15. Preparation, characterization and acetylation of cellulose nanocrystal allomorphs / Z. Wu et al // *Cellulose*. – 2018. – Vol. 25. – P. 4905-4918.
16. Partial carbamoylation of cellulose microspheres: A new method to prepare adsorbents for liquid chromatography / W. Chen et al // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2013. – Vol. 31. – P. 1725-1732.
17. Homogeneous synthesis of partially substituted cellulose phenylcarbamates aiming at chiral recognition / W. Chen et al // *Polymer International*. – 2015. – Vol. 64. – P. 1037-1044.
18. Habibi Y. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals / Y. Habibi, A. Dufresne // *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol. 9. – P. 1974-1980.
19. Liao J. The mechanism of gels based on nano-cellulose and nano-chitin: A review / J. Liao, Z. Li, J. Zhang // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2025. – Vol. 322. – P. 146716.
20. Polyethylenimine functionalized graphene oxide and cellulose nanofibril composite hydrogels: Synthesis, characterization and water pollutants adsorption / Y. Nan et al // *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. – 2024. – Vol. 8. – P. 100585.
21. Synthesis of sodium alginate/carboxy-methyl cellulose/Cu-based metal-organic framework composite for adsorption of tetracycline from aqueous solution / A. Ehsani et al // *Surfaces and Interfaces*. – 2023. – Vol. 36. – P. 102506.
22. Recent advances in cellulose- and alginate-based hydrogels for water and wastewater treatment: A review / S. Radoor et al // *Carbohydrate Polymers*. – 2024. – Vol. 323. – P. 121339.
23. Nanocellulose-hydrogel hybrids: A review on synthesis and applications in agriculture, food packaging and water remediation / K.G. Lakhani et al // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2025. – Vol. 309. – P. 143081.
24. Recent progress on the remediation of dyes in wastewater using cellulose-based adsorbents / M.S. Samuel et al // *Industrial Crops & Products*. – 2023. – Vol. 206. – P. 117590.
25. Cellulose nanocrystals extracted from rice husk using the formic/peroxyformic acid process: isolation and structural characterization / A.N. Vu et al // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14. – P. 2048-2060.
26. Nanocellulose: Structure, modification, biodegradation and applications in agriculture as slow/controlled release fertilizer, superabsorbent, and crop protection: A review / B.-E. Channab et al // *Journal of Environmental Management*. – 2024. – Vol. 352. – P. 119928.
27. Multifunctional hydrogel adsorbents for wastewater remediation: Current trends and future directions / A. Khan et al // *Journal of Molecular Liquids*. – 2025. – Vol. 435. – P. 128129.
28. Effect of Acid Hydrolysis Conditions on the Extraction of Cellulose Nanocrystals / V.M. Serrano-Martínez et al // *Polymers*. – 2025.

29. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril Films Incorporating Graphene Oxide Nanofillers / Y. Kim et al // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – P. 2646.
30. Tingaut P., Eyholzer C., Zimmermann T. Functional Polymer Nanocomposite Materials from Microfibrillated Cellulose.
31. Bacterial cellulose: a versatile biopolymer for wound dressing applications / R. Portela et al // *Microbial Biotechnology*.
32. Gorgieva S. Bacterial Cellulose: Production, Modification and Perspectives in Biomedical Applications / S. Gorgieva, J. Trček // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9. – P. 1352.
33. Nanocellulose-based hydrogels for smart sensors / B. Sun et al // *Carbohydrate Polymers*. – 2025. – Vol. 368. – P. 124152.
34. Agricultural Waste-Derived Biopolymers for Sustainable Food Packaging: Challenges and Future Prospects / T. Selvam et al // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17. – P. 1897.
35. Treatment of natural dye wastewaters by electrochemical oxidation / B. Saraiva et al // *Journal of Environmental Management*. – 2025. – Vol. 395. – P. 127908.
36. Isolation and Characterization of Novel Cellulose Micro/Nanofibers from *Lygeum spartum* Through a Chemo-Mechanical Process / S. Ahmima et al // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – P. 3001.
37. Salajková M. Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts / M. Salajková, L.A. Berglund, Q. Zhou // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 19798-19805.
38. Song Z. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper / Z. Song, H. Xiao, Y. Zhao // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol. 111. – P. 442-448.
39. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids / N.T. Cervin et al // *Cellulose*. – 2012. – Vol. 19. – P. 401-410.
40. Alkyl aminated nanocelluloses in selective flotation of aluminium oxide and quartz / O. Laitinen et al // *Chemical Engineering Science*. – 2016. – Vol. 144. – P. 260-266.
41. Morandi G. Synthesis of cellulose nanocrystals bearing photocleavable grafts by ATRP / G. Morandi, W. Thielemans // *Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 3. – P. 1402-1407.
42. Quantification of cellulose nanowhiskers sulfate esterification levels / J. Gu et al // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – Vol. 92. – P. 1809-1816.
43. Nishiyama Y. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction / Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – P. 9074-9082.
44. Eyley S. Surface modification of cellulose nanocrystals / S. Eyley, W. Thielemans // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Vol. 152. – P. 616-632.
46. Polyurethane types, synthesis and applications – a review / J.O. Akindoyo et al // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 114453-114482.
47. Enantioseparation using cellulose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) / Y. Okada et al // *Molecules*. – 2016. – Vol. 21. – P. 1484.
48. Nanocellulose 3,5-Dimethylphenylcarbamate Derivative Coated Chiral Stationary Phase / X. Zhang et al // *Chirality*. – 2016. – Vol. 28. – P. 376-381.
49. Cellulose nanocrystals as water-in-oil Pickering emulsifiers via intercalative modification / J. Guo et al // *Colloids and Surfaces A*. – 2017. – Vol. 529. – P. 634-642.
50. Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI / Y.-H. Guo et al // *Colloids and Surfaces A*. – 2013. – Vol. 427. – P. 53-61.
51. Melt extruded nanocomposites of polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with phenylbutyl isocyanate modified cellulose nanocrystals / C.L. Morelli et al // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – Vol. 133.
52. Labet M. Polymer grafting onto starch nanocrystals / M. Labet, W. Thielemans, A. Dufresne // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8. – P. 2916-2927.
53. Thielemans W. Starch nanocrystals with large chain surface modifications / W. Thielemans, M.N. Belgacem, A. Dufresne // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – P. 4804-4810.
54. Missoum K. Organization of aliphatic chains grafted on nanofibrillated cellulose and influence on final properties / K. Missoum, J. Bras, M.N. Belgacem // *Cellulose*. – 2012. – Vol. 19. – P. 1957-1973.
55. Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil / W. Shang et al // *Cellulose*. – 2013. – Vol. 20. – P. 179-190.

56. Yu H.-Y. Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) / H.-Y. Yu, Z.-Y. Qin // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol. 101. – P. 471-478.
57. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose / P. Stenstad et al // *Cellulose*. – 2008. – Vol. 15. – P. 35-45.
58. Dimensionally Stable Cellulose Aerogel Strengthened by Polyurethane Synthesized in Situ / L. Verdolotti et al // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 220. – P. 1800372.
59. Siqueira G. New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate / G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 26. – P. 402-411.
60. Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals / G. Siqueira et al // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – Vol. 91. – P. 711-717.
61. Polycaprolactone/modified bagasse whisker nanocomposites with improved moisture-barrier and biodegradability properties / M.L. Hassan et al // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol. 125. – P. E10-E19.
62. Tunable gas barrier properties of filled-PCL film by forming percolating cellulose network / N. Follain et al // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2018. – Vol. 545. – P. 26-30.
63. Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals / C.L. Morelli et al // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – Vol. 83. – P. 80-88.
64. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals / I. Pinheiro et al // *European Polymer Journal*. – 2017. – Vol. 97. – P. 356-365.
65. Biodegradable PBAT-Based Nanocomposites Reinforced with Functionalized Cellulose Nanocrystals from *Pseudobombax munguba*: Rheological, Thermal, Mechanical and Biodegradability Properties / I. Pinheiro et al // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2019. – Vol. 27. – P. 757-766.
66. Physicochemical, optical and mechanical properties of poly(lactic acid) nanocomposites filled with toluene diisocyanate grafted cellulose nanocrystals / J.-G. Gwon et al // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 9438-9445.
67. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites / E. Espino-Pérez et al // *European Polymer Journal*. – 2013. – Vol. 49. – P. 3144-3154.
68. Li Y. Rigid polyurethane foam/cellulose whisker nanocomposites: Preparation, characterization, and properties / Y. Li, H. Ren, A.J. Ragauskas // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 11. – P. 6904-6911.
69. Li Y. Ethanol organosolv lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers / Y. Li, A.J. Ragauskas // *RSC Advances*. – 2012. – Vol. 2. – P. 3347-3351.
70. Isocyanate-rich cellulose nanocrystals and their selective insertion in elastomeric polyurethane / L. Rueda et al // *Composites Science and Technology*. – 2011. – Vol. 71. – P. 1953-1960.
71. Development of lignin and nanocellulose enhanced bio PU foams for automotive parts / O. Faruk et al // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2014. – Vol. 22. – P. 279-288.
72. The role of nanocrystalline cellulose on the microstructure of foamed castor-oil polyurethane nanocomposites / A.I. Cordero et al // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – Vol. 134. – P. 110-118.
73. Site-selective modification of cellulose nanocrystals with isophorone diisocyanate and formation of polyurethane-CNC composites / N.M. Girouard et al // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – P. 1458-1467.
74. Improved specific thermomechanical properties of polyurethane nanocomposite foams based on castor oil and bacterial nanocellulose / R.B. Gimenez et al // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134.
75. The preparation and characterization of polyurethane reinforced with a low fraction of cellulose nanocrystals / X. Kong et al // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 125. – P. 207-214.
76. Azizi A. A critical review of molecularly imprinted polymers for the analysis of organic pollutants in environmental water samples / A. Azizi, C.S. Bottaro // *Journal of Chromatography A*. – 2020. – Vol. 1614. – P. 460603.
77. Molecularly imprinted polymers for the selective recognition of microcystins / M. Mbisana et al // *Chemistry Africa*. – 2023.

78. Synthesis techniques of molecularly imprinted polymer composites / A. Lamaoui et al // *Molecularly Imprinted Polymer Composites*. – Woodhead Publishing, 2021. – P. 49-91.
79. Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique / C. Dong et al // *European Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 145. – P. 110231.
80. One-pot preparation of carboxylated cellulose nanocrystals and their liquid crystalline behaviors / L. Zhou et al // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6, № 9. – P. 12403-12410.
81. Enhancing removal of Cr(VI), Pb²⁺, and Cu²⁺ from aqueous solutions using amino-functionalized cellulose nanocrystal / Q. Xu et al // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, № 23. – P. 7315.
82. Fabrication of ofloxacin imprinted polymer on the surface of magnetic carboxylated cellulose nanocrystals for highly selective adsorption of fluoroquinolones from water / Z.H. Hu et al // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2018. – Vol. 107. – P. 453-462.
83. Research progress on the application of hydrogel adsorbent materials in wastewater treatment: A review / R. Zhou et al // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2025. – Vol. 216. – P. 1-24.
84. Cellulose-Based Hydrogels for Wastewater Treatment: A Concise Review / M. Akter et al // *Gels*. – 2021. – Vol. 7. – P. 30.
85. Revolutionizing wastewater treatment: A review on the role of advanced functional bio-based hydrogels / P.S. Khoo et al // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 278. – P. 135088.
86. Effect of pH on photocatalytic degradation of methylene blue / U.K. Saint et al // *JCIS Open*. – 2025. – Vol. 19. – P. 100150.
87. A critical review on chemical analysis of heavy metal complexes in water/wastewater / Z. Xu et al // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 429. – P. 131688.
88. Adsorption of lead ions from an aqueous solution onto NaOH-modified rice husk / I.W. Almanassra et al // *Desalination and Water Treatment*. – 2022. – Vol. 262. – P. 152-167.
89. Rajoria S. Electroplating wastewater treatment by electro-oxidation / S. Rajoria, M. Vashishtha, V.K. Sanga // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2024. – Vol. 183. – P. 735-756.
90. Hasan M. Development of an eco-friendly and cost-effective hydrogel composite utilizing leather shaving dust / M. Hasan, M.L. Begum // *Results in Materials*. – 2026. – Vol. 29. – P. 100840.
91. Pattnaik A. An overview on advancements in hydrogels for effective wastewater treatment / A. Pattnaik, P. Ghosh, A.K. Poonia // *Journal of Molecular Liquids*. – 2025. – Vol. 424. – P. 127120.
92. Modelling and optimization of factors influencing adsorptive performance of agrowaste-derived Nanocellulose Iron Oxide Nanobiocomposites / J. Baruah et al // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Vol. 164. – P. 53-65.
93. Treatment of printing industrial wastewater / G. Simoni et al // *Journal of Water Process Engineering*. – 2025. – Vol. 72. – P. 107574.
94. Wang K.-J. Coagulation-flocculation process optimization for industrial wastewater treatment / K.-J. Wang, P.-S. Wang // *Journal of Water Process Engineering*. – 2025. – Vol. 78. – P. 108703.
95. Model prediction of coagulation by magnetised rice starch / N.P. Sibiya et al // *Scientific African*. – 2022. – Vol. 17. – P. e01282.
96. Rice Husk-Derived Nanosilica and Nanocellulose as Antifouling Agents in Thin-Film Nanocomposite Membranes / W.A. Dzulhijjah et al // *Advanced Nanocomposites*. – 2025.
97. Membrane-based water and wastewater treatment technologies / N. Shehata et al // *Chemosphere*. – 2023. – Vol. 320. – P. 137993.
98. Photocatalytic removal of textile wastewater-originated methylene blue and malachite green dyes / S. Ali et al // *Scientific Reports*. – 2025. – Vol. 15. – P. 1851.
99. Chemical degradation of remazol dye by using Tb-doped TiO₂ catalyst / B. Sharma et al // *Scientific Reports*. – 2025. – Vol. 15. – P. 36930.
100. Doyo A.N. Recent advances in cellulose, chitosan, and alginate based biopolymeric composites for adsorption of heavy metals / A.N. Doyo, R. Kumar, M.A. Barakat // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2023. – Vol. 151. – P. 105095.
101. Nanocellulose-Based Materials for Water Treatment: Adsorption, Photocatalytic Degradation, Disinfection, Antifouling, and Nanofiltration / A. Salama et al // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – P. 3008.

102. Tshikovhi A. Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater / A. Tshikovhi, S.B. Mishra, A.K. Mishra // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Vol. 152. – P. 616-632.
103. Recent advances in nanocellulose based hydrogels: Preparation strategy, typical properties and food application / X. Lv et al // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 277. – P. 134015.
104. New Developments in Medical Applications of Hybrid Hydrogels Containing Natural Polymers / C. Vasile et al // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – P. 1539.
105. Persano F. Cellulose-Based Hydrogels for Wastewater Treatment: A Focus on Metal Ions Removal / F. Persano, C. Malitesta, E. Mazzotta // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – P. 1292.
106. Innovations in cellulose-based hydrogels for enhanced wastewater treatment through adsorption / A. Verma et al // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2025. – Vol. 303. – P. 140660.
107. Recent Progress on Nanocellulose Aerogels: Preparation, Modification, Composite Fabrication, Applications / Y. Chen et al // *Advanced Materials*.
108. Valorization of diverse waste-derived nanocellulose for multifaceted applications: A review / M. Ghamari et al // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 280. – P. 136130.
109. Nanocellulose-Based Nanocomposites for Sustainable Applications: A Review / M.N. Norizan et al // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – P. 3483.
110. Pilot-scale foam and cast-coated nanocellulose filters for water treatment / K. Byambatsogt et al // *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly* 156. – 2025. – P. 91-101.
111. Abdelhamid H.N. Nanocellulose-Based Materials for Water Pollutant Removal: A Review / H.N. Abdelhamid // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2024. – Vol. 25. – P. 8529.
112. Nanocellulose composites: synthesis, properties, and applications to wastewater treatment / M. Mbisana et al // *Cellulose*. – 2024. – Vol. 31. – P. 10651-10678.
113. Techno-Economic Considerations on Nanocellulose's Future Progress: A Short Review / G. Penloglou et al // *Processes*. – 2023. – Vol. 11. – P. 2312.
114. Innovative Adsorbents for Pollutant Removal: Exploring the Latest Research and Applications / M.S. Akhtar et al // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29. – P. 4317.
115. Sustainable production of nanocellulose: Technoeconomic assessment, energy savings and scalability / W. Kargupta et al // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 425. – P. 138748.
116. Activated Nanocellulose from Corn Husk: Application to As and Pb Adsorption Kinetics in Batch Wastewater / A.M. Solano-Reynoso et al // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – P. 3515.
117. Production of functionalized nanocelluloses from different sources using deep eutectic solvents and their applications / Ricardo O. Almeida et al // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Vol. 199. – P. 116583.
118. Cellulose Nanocrystals (CNCs) and Cellulose Nanofibers (CNFs) as Adsorbents of Heavy Metal Ions / T.W. Kurniawan et al // *Journal of Chemistry*. – 2023. – P. 5037027.
119. Nanocellulose: A sustainable functional construct for the remediation of heavy metal ions from water / J. Basheer et al // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2025. – Vol. 38. – P. 1147-1185.
120. An investigation of the mechanical properties and adsorption potentials of Fe₂O₃@SiO₂-L-cysteine-cellulose system / M. Khalaj et al // *Scientific Reports*. – 2025. – Vol. 15. – P. 8413.
121. Fabrication of cellulose nanocrystals/carboxymethyl cellulose/zeolite membranes for methylene blue dye removal: understanding factors, adsorption kinetics, and thermodynamic isotherms / M.A. Ibrahim et al // *Frontiers in Chemistry*. – 2024. – Vol. 12. – P. 1330810.
122. Optimized Nanocellulose-Based Magnetic Metal- Organic Frameworks for Antibiotic Adsorption: A Cutting-Edge Strategy in Environmental Remediation / V.N.U. Pham et al // *ACS Omega* / Preprint, not peer-reviewed. – 2024.

Қаржыландыру туралы ақпарат

Зерттеу ҚР Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитетінің қаржылық қолдауымен орындалды (№ BR27199301 «Қоршаған ортаны ластаушы заттардан және климаттың өзгеруінен қорғаудың климаттық бейтарап жаңа материалдары, озық технологиялары және әдістерің өзірлеу» 2025-2026).

Д.Н. Аширалиева¹, Ж. Токтарбай¹, М.С. Кунарбекова¹, Б.У. Рахимова², К.К. Кудайбергенов^{1*}

¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
050000, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

²Казахский национальный женский педагогический университет,
050000, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Гоголя, 114/8

*e-mail: k.kudaibergenov@satbayev.university

АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ: ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

В условиях интенсивного развития промышленности загрязнение водных ресурсов превратилось в глобальную экологическую проблему. В настоящей обзорной статье систематически проанализирована эффективность функционализированных адсорбентов на основе наноцеллюлозы для удаления из воды органических (синтетические красители, фенолы, антибиотики, пестициды) и (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , $Cr(VI)$, Cu^{2+} , As) загрязнителей. Ключевые результаты: наивысшая сорбционная ёмкость достигается на TEMPO-окисленной наноцеллюлозе и амин-функционализированных композитах – до 2500 мг/г для метиленового синего и до 2270 мг/г для ионов свинца. Молекулярно импринтированные полимеры (МИП) на основе наноцеллюлозы селективно адсорбируют фенолы с эффективностью до 97% даже в присутствии структурно близких конкурентов. Большинство рассмотренных адсорбентов сохраняют 80-90% ёмкости после 20 циклов регенерации. В работе рассмотрены три основных типа наноцеллюлозы (ЦНК, НФЦ, БНЦ), методы их получения (кислотный гидролиз, TEMPO-окисление, механическая и ферментативная обработка) и стратегии поверхностной функционализации (изоцианатная, амин- и тиольная). Особо отмечается соответствие производства наноцеллюлозы из сельскохозяйственных отходов (рисовая шелуха, соевая шелуха) принципам устойчивого развития. Также определены нерешённые проблемы – масштабирование, стабильность в реальных сточных водах, экономическая эффективность – и перспективные направления исследований.

Ключевые слова: наноцеллюлоза, функционализация, адсорбция, тяжёлые металлы, органические загрязнители, молекулярно импринтированные полимеры, очистка воды, нанокompозиты.

D.N. Ashiralieva¹, Zh. Toktarbay¹, M.S. Kunarbekova¹, B.U. Rakhimova², K.K. Kudaibergenov^{1*}

¹Satbayev University (Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev),
050000, Republic of Kazakhstan, Almaty, 22 Satpayev St.

²Kazakh National Women's Teacher Training University,
050000, Republic of Kazakhstan, Almaty, 114/8 Gogol St.

*e-mail: k.kudaibergenov@satbayev.university

ADSORBENTS BASED ON MODIFIED NANOCELLULOSE: WATER PURIFICATION FROM ORGANIC AND INORGANIC POLLUTANTS

Against the backdrop of rapid industrial growth, water pollution has become a pressing global environmental issue. This review provides a systematic analysis of the efficiency of functionalized nanocellulose-based adsorbents for the removal of organic (synthetic dyes, phenols, antibiotics, pesticides) and inorganic (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , $Cr(VI)$, Cu^{2+} , As) pollutants from water. Key findings: the highest sorption capacities are achieved by TEMPO-oxidized nanocellulose and amine-functionalized composites – up to 2500 mg/g for methylene blue and up to 2270 mg/g for lead ions. Nanocellulose-based molecularly imprinted polymers (MIPs) selectively adsorb phenols with efficiencies of up to 97% even in the presence of structurally similar competitors. Most adsorbents reviewed retain 80+90% of their capacity after 20 regeneration cycles. The paper examines three main types of nanocellulose (CNC, NFC, BNC), their preparation methods (acid hydrolysis, TEMPO-oxidation, mechanical and enzymatic treatment), and surface functionalization strategies (isocyanate-based, amine- and thiol-functionalization). The alignment of nanocellulose production from agricultural waste (rice husks, soybean hulls) with sustainable development principles is emphasized. Key unresolved challenges – scale-up, stability in real wastewater matrices, and cost-effectiveness – and future research directions are also identified.

Key words: nanocellulose, functionalization, adsorption, heavy metals, organic pollutants, molecularly imprinted polymers, water treatment, nanocomposites.

Авторлар туралы мәліметтер

Дана Нурланқызы Аширалиева – «Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасының магистранты, К.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Қазақстан; e-mail: asiralievadana@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7190-2819>.

Жексенбек Тоқтарбай – PhD, қауым.профессор, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері, Сәтбаев Университеті, e-mail: zhexenbek.toktarbay@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4131-0905>.

Махаббат Сейт-Задаевна Кунарбекова – философия докторы, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері, Сәтбаев Университеті; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

Бибігүл Уәліқызы Рахимова – PhD доктор, Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университетінің оқытушысы, Қазақстан Республикасы, Алматы; e-mail: bibaara1976@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7433-1094>.

Кенес Кәкімұлы Құдайбергенов* – PhD доктор, Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университетінің қауымдастырылған профессоры, Қазақстан Республикасы, Алматы; e-mail: k.kudaibergenov@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5444-0314>.

Сведения об авторах

Дана Нурланқызы Аширалиева – магистрант кафедры «Материаловедение, нанотехнология и инженерная физика»; Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Республика Казахстан; e-mail: asiralievadana@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7190-2819>

Жексенбек Тоқтарбай – PhD, ассоц.профессор, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля, Сатбаев Университет; e-mail: zhexenbek.toktarbay@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4131-0905>.

Махаббат Сейт-Задаевна Кунарбекова – доктор философии, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля, Сатбаев Университет; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

Бибигүл Уалиевна Рахимова – PhD доктор, Преподаватель Казахского национального женского педагогического университета, Республика Казахстан, Алматы; e-mail: bibaara1976@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7433-1094>.

Кенес Какимович Кудайбергенов* – PhD доктор, Ассоциированный профессор Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, Республика Казахстан, Алматы; e-mail: k.kudaibergenov@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5444-0314>.

Information about the authors

Ashiraliyeva Dana – Master's student of the Department of «Materials Science, Nanotechnology and Engineering Physics», Kazakh National Research Technical University named after K. I. Satpayev, Republic of Kazakhstan; e-mail: asiralievadana@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7190-2819>.

Zhexenbek Toktarbay – PhD, Associate Professor, Researcher at the Engineering Profile Laboratory, Satbayev University; e-mail: zhexenbek.toktarbay@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4131-0905>.

Makhabbat Kunarbekova – PhD, researcher at the Engineering Laboratory, Satbayev University; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

Bibigul Ualieva Rakhimova – PhD, Lecturer at the Kazakh national women's teacher training university, Republic of Kazakhstan, Almaty; e-mail: bibaara1976@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7433-1094>.

Kenes Kakimovich Kudaibergenov* – PhD, Associate Professor of the Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpaev, Republic of Kazakhstan, Almaty; e-mail: k.kudaibergenov@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5444-0314>.

Редакцияға енуі 30.03.2026

Өңдеуден кейін түсуі 27.04.2026

Жариялауға қабылданды 04.05.2026