MAHALLIY XOM ASHYOLAR ASOSIDA POLILAKTID OLISH TEXNOLOGIYASI

Xudaynazarov Jahongir Ortiq o‘g‘li
Tillayev Sanjar Usmonovich
Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti

Annotasiya. Mazkur ishda mahalliy xom ashyolar asosida polilaktid olish imkoniyatlarini o’rganish borasidagi tadqiqotlar natijalari keltirilgan. Xom ashyo manbasi sifatida: makkajo’xori, bug’doy, arpa, suli, javdar hamda sharbat ishlab chiqarish korxonalari chiqindilaridan olingan kraxmal qo’llanildi. Dastlab, mikrobiologik yo’l bilan, *Lactiplatibacillus plantarum 3G* shtammidan foydalangan holda L-sut kislotasi olindi, jarayonning texnologik sxemasi hamda reglamenti ishlab chiqildi. Olingan L-sut kislotadan tanlangan katalizator hamda optimal sharoitlarda poli-L-sut kislotasi – polilaktid olishning texnologik sxemasi hamda jarayonning optimal sharoitlari, reglamenti ishlab chiqildi.

Kalit so’zlar: L-sut kislota, polilaktid, mikrobiologik yo’l, ring-opening polymerization, katalizator, prinsipial texnologik sxema, texnologik rejim.

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследований возможности получения полилактида на основе местного сырья. В качестве источника сырья использовались крахмал, полученный из: кукуруза, пшеница, ячмень, овес, рожь и крахмал, а также из отходов предприятий по производству соков. Сначала микробиологическим методом с использованием штамма *Lactiplatibacillus plantarum 3G* была получена L-молочная кислота, разработаны технологическая схема и регламент процесса. Подобран катализатор, для получения поли-L-молочной кислоты – полилактида из L-молочной кислоты и разработан технологическая схема получения, а также оптимальные условия ведения процесса и регламент.

Ключевые слова: L-молочная кислота, полилактид, микробиологический путь, полимеризация с раскрытием цикла, катализатор, принципиальная технологическая схема, технологический режим.

Abstract. This paper presents the results of studies on the possibility of obtaining polylactide based on local raw materials. Starch obtained from corn, wheat, barley, oats, rye and starch, as well as waste from juice production plants, were used as a source of raw materials. First, L-lactic acid was obtained by a microbiological method using the *Lactiplatibacillus plantarum 3G* strain, a process flow chart and process regulations were developed. A catalyst was selected for obtaining poly-L-lactic acid - polylactide from L-lactic acid and a process flow chart, as well as optimal process conditions and regulations were developed.

Key words: L-lactic acid, polylactide, microbiological route, ring-opening polymerization, catalyst, basic process flow chart, process mode.

Kirish. Neft-gaz kimyosi asosidagi polimer materiallar negizida olingan plastik materiallar atrof-muhitga tushganda hyech bir yo'l bilan – quyosh, namlik, mikroorganizmlar va boshqalar tomonidan parchalanmaydi yoki juda uzoq muddatli parchalanish yo'lini bosib o'tadi. Shu bilan birga bunday materiallardan foydalangan holda olingan oziq-ovqat mahsulotlari uchun qo'llaniladigan qadoqlash materiallari qisman eroziyasi natijasida mikroplastik zarrachalar inson organizmiga tushishi tufayli yangi turdagi kasalliklarni keltirib chiqarmoqda.

Shu sababli keyingi yillarda bioparchalanish xususiyatiga ega plastik materiallar keng ommalashmoqda. Bunday materiallar uchun matrisa sifatida poligidroksialkanoatlar, xususan, polisut kislotasi – polilaktid ko'p qo'llaniladi [1-3]. Polilaktid olinishi oson, mikroorganizmlar tomonidan o'zlashtiriladigan mahsulot bo'lishi bilan birga, dastlabki xom ashyo sifatida qimmatbaho uglevod manbai – makkajo'xori ishlatilishi natijasida tannarxi biroz qimmatligi u asosidagi mahsulotlarning bozordagi raqobatbardoshligiga ta'sir ko'rsatadi.

Polilaktid olish uchun qo'llaniladigan eng asosiy texnologiyalarda dastlab mikrobiologik yo'l bilan L-sut kislota olinadi, so'ngra "zanjir ochilish bilan boradigan polimerlanish" usulida olingan mahsulotdan polisut kislota sintez qilinadi [4, 5]. Jarayon uchun muhim bosqichlardan biri – mikroorganizmlar uchun yaroqli bo'lgan ozuqa muhiti tanlash bo'lsa, ikkinchisi – polilaktid sintezi uchun katalizator tanlash hisoblanadi.

Ozuqa muhiti sifatida keng qo'llaniladigan mahsulot – makkajo'xori [6], kraxmal [7] hamda tarkibida kraxmal saqlagan mahsulotlar qoldiqlari [8-10] ko'p tadqiq etilgan. Shuningdek, qo'llaniladigan mikroorganizmning turi (shtammiga) ga, biotexnologik rejim sharoitiga bog'liq ravishda mahsulot unumdorligi turlicha bo'ladi. Adabiyotlarda juda ko'plab mikroorganzimlar shtammlari, texnologik jarayonning parametrlari batafsil tadqiq etilgan [11].

Polilaktid olish borasida ilmiy tadqiqotlarning ko'pligiga qaramasdan, mikrobiologik yo'l bilan sut kislota olishda qo'llaniladigan ozuqa muhitini arzon, oson topiladigan, keng tarqalgan xom ashyo bazasini izlash, samaradorligi yuqori mikroorganizmlar izlab topish, mikrobiologik sintez uchun optimal sharoit tanlash, polilaktid sintezi uchun samarador katalizatorlar tanlash singari aspektlarni tadqiq qilish orqali tannarxi arzon, raqobatbardosh mahsulotlar ishlab chiqish hozirgi kunning dolzarb vazifalaridan biri hisoblanadi.

Mazkur ishda respublikamizda mavjud, mahalliy xom ashyolar hamda SamDU mikrobiologiya laboratoriyasida mavjud *Lactiplatibacillus plantarum 3G* shtammidan foydalangan holda dastlab mikrobiologik yo'l bilan L-sut kislotasi olish, undan tanlangan katalizatorlar ishtirokida polisut kislotasi sintez qilish uchun optimal sharoitlar tanlash, shuningdek, ushbu jarayonlarning texnologik sxemasi hamda reglamentini ishlab chiqish borasidagi tadqiqotlar natijalari keltirilgan.

Tajribaviy qism. ***L-sut kislota ishlab chiqarishning prinsipial texnologik sxemasi va reglamenti***

Mahalliy xom ashyolardan foydalangan holda L-sut kislotasi ishlab chiqarish quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

- Ozuqa muhitini tayyorlash;
- Ozuqa muhitida bakterial massani kultivasiya qilish;
- Achitqi eritmasidan sut kislotasini ajratib olish va tozalash.

Har bir bosqichning o'zi o'z navbatida yana bir necha qismlardan iborat bo'ldi.

1-bosqich. Mikrobiologik usul uchun ozuqa muhiti tayyorlash

1.1. Xom ashyolardan kraxmal olish. Kraxmalning manbasi sifatida makkajo'xori, bug'doy, arpa, suli, sharbat ishlab chiqarish korxonalari chiqindilari, tut mevasidan foydalanish mumkin. Sanoat miqyosida eng ko'p qo'llaniladigan manba – makkajo'xori doni hisoblanadi. Makkajo'xori doni tarkibida o'rta hisobda, massa jihatdan 69-72% ga kraxmal, 10-13% oqsillar, 5-6% yog'lar, 4-4.5% pektin moddalar, 3-3.5% eruvchan shakar moddalari, 1-1.5% mineral birikmalar bo'ladi. Makkajo'xoridan kraxmal olish texnologiyasi ko'pdan beri qo'llanilib kelinadi va batafsil o'rganilgan bo'lib, quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

- Donni suyultirilgan sulfit kislota eritmasi bilan namlash
- Namlangan mahsulotni maydalash (bunda dastlab embrion ***(kurtak)*** ajraladi)
- Kraxmalni donning qobig'i va hujayra devorlaridan ajratish
- Kraxmal suspenziyasini oqsil moddalaridan ajratish
- Qoldiq erigan moddalardan kraxmalni yuvish orqali tozalash

Makkajo'xori donini qayta ishlash vaqtida bir qator qo'shimcha qimmatli mahsulotlar olinadi: makkajo'xori ekstrakti, embrion (kurtak), oqsil (glyuten) va boshqalar. Olingan kraxmal keyinchalik gidroliz qilinib, ozuqa muhiti hosil qilish uchun qo'llanildi.

1.2. Makkajo'xori ekstrakti. Makkajo'xori donini namlash, suv bilan ho'llashda qo'shimcha mahsulot – suyuq ekstrakt olindi. Suyuq ekstrakt pH 4,2 – 4,4 atrofida bo'lib, tarkibida ozroq sut kislota va oltingugurt (IV) oksidi saqlaydi. Eksrakt bug'latib, konsentrlashdan oldin, maxsus tindirgichlarda uning tarkibidagi qattiq qo'shimchalar tozalandi. Ushbu qattiq qo'shimchalar qoramollarga yem tayyorlashda qo'llanilishi mumkin. Ekstrakt tarkibida massa jihatdan 7 % gacha quruq moddalar saqlab, uch bosqichda bug'latish orqali tarkibidagi quruq moddalari 35-40% ga yetkazildi. Birinchi bosqichda 90 – 95 °C, ikkinchida – 75 – 80 °C, uchinchi bosqichda esa – 55 – 60 °C da bug'latildi. Buning asosiy sababi uning tarkibidagi oqsil komponentlar parchalanib ketishini oldini olish hisoblanadi. Quyuq ekstrakt tashqi ko'rinishi sariqdan to jigarrang, tiniq bo'lmagan suyuqlik bo'lib,

tarkibida 12-20% atrofida oqsil moddalari saqlaydi va u bakterial ozuqa tayyorlashda azot manbasi bo'lib xizmat qildi.

1.3. Kraxmalni gidroliz qilish. Kraxmalning gidrolizi uning suvli suspenziyasida 100-150 °C temperaturada, katalizator sifatida sulfat kislota qo'llash orqali olib borildi. Kraxmal va suvning nisbati 1:3 bo'lgan suspenziya 85±5 °C da qizdirildi, 20:1 miqdorda 98% li sulfat kislota aralashtirildi, o'zining massasiga teng miqdordagi toza suv solingan idishga o'tkazildi. Idish og'zi teskari sovutkich bilan yopildi va qaynatish davom etdirildi. 1-2 soat qaynatilgandan so'ng, idishdagi aralashmadan namuna olinib, kraxmalga sifat reaksiya o'tkazildi. Ijobiy bo'lganda, qaynatish davom ettirildi. Sifat reaksiya salbiy bo'lganda, jarayon tugaganligini bildiradi va aralashmadagi kislotani neytrallash uchun ohak qo'shildi.

$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Neytrallanish to'liq sodir bo'lishi uchun ohak miqdori hisoblanganga nisbatan 20-25% miqdorda ko'proq olindi. Ohak namunasi ozroq suvga aralashtirilib, suspenziya sekin gidrolizatli idishga kiritildi. Neytrallanish to'liqligini pH-metr yordamida nazorat qilib borildi.

2-bosqich. Ozuqa muhitida bakterial massani kultivasiya qilish

Ma'lum hamjdagi idishga zarur ozuqa muhitining suvli eritmasi solinib, ustiga dastlab qattiq usulda ekilgan bakterial kultura o'tkazildi. Idish kislorod kirishini oldini olish uchun mahkamlab yopildi. Idishdagi suyuqlik doimiy ravishda aralashtirib turilgan holda 38-40 °C da termostatda 3 kun davomida kultivasiya qilindi [12].

3-bosqich. Achitqi eritmasidan sut kislotasini ajratib olish va tozalash

Hosil bo'lgan sut kislotasini cho'ktirish uchun $Ca(OH)_2$ eritmasidan foydalanildi.

$$2CH_3CH(OH)COOH + Ca(OH)_2 = [CH_3CH(OH)COO]_2Ca\downarrow + 2H_2O$$

Hosil bo'lgan kalsiy laktat ajratib olinib, 20% li sulfat kislota eritmasi bilan ishlov berildi va toza sut kislotaga aylantirildi.

$$[CH_3CH(OH)COO]_2Ca + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2CH_3CH(OH)COOH$$

Reaksiya natijasida hosil bo'lgan gips miqdorining sut kislotaga nisbati 1:1 ni tashkil etadi, u filtrlab olinib, qurilish maqsadida foydalanish mumkin.

L-sut kislotasi ishlab chiqarish uchun texnologik reglament

L-sut kislotasi ishlab chiqarish uchun quyidagi texnologik reglament tavsiya etildi:

- Makkajo'xori donini nam sharoitda maydalash uchun optimal temperatura 48 – 50 ºS;
- Jarayonning davomiyligi – 32-50 soat;
- Namlovchi aralashmadagi sulfit kislota konsentrasiyasi 0.2%;

- Maydalash uchun namlangan don/suv nisbati 1:3, bunda don tarkibidagi embrion (zarodыsh) ajraldi;
- Kraxmalni nam maydalash yo'li bilan ajaratib olishda qo'llaniladigan suvning temperaturasi 47-50 °C, nisbati 1:3;

Ishlatiladigan suvning miqdori quyidagicha (1 kg donga nisbatan, kg da): donni transport qilish va namlash uchun – 1.46; namlangan donni yuvish uchun – 1.0; embrion (zarodыsh) ni yuvish uchun – 1.2; kraxmalli mezgani yuvish uchun – 3.0; kraxmal donalarini yuvish uchun – 1.9, jami 1 kg dondan kraxmal ajratib olish uchun 2.5 kgdan to 8.6 kg gacha suv ishlatildi.

- Kraxmalni gidroliz qilish uchun suspenziyada kraxmal/suv nisbati 1:3;
- Jarayon temperaturasi 100±5 °C;
- Jarayon vaqti – 2 soatgacha;
- Neytrallash uchun qo'shiladigan ohak miqdori – sulfat kislotaga nisbatan 25% ga ko'p.

Kultivasiya uchun ozuqa muhiti tarkibi, 1 kg ozuqa eritmasiga nisbatan: 80-120 g kraxmal gidrolizati, makkajo'xori ekstrakti – 10-15 g, bo'r – 20 g, limon kislota – 5 g, qolgani – distillangan suv;

- ✓ Kulvasiya temperaturasi – 37±2 °C;
- ✓ Kultivasiya davomiyligi – 3-5 sutka;
- ✓ Kultural suyuqlikdan sut kislotani cho'ktirish uchun qo'shiladigan ohak suti eritmasi massasi – 1:1.5 nisbatda;
- ✓ Kalsiy laktatdan sut kislotani ajratib olish uchun qo'llaniladigan sulfat kislota eritmasi konsetrasiyasi – 20%;

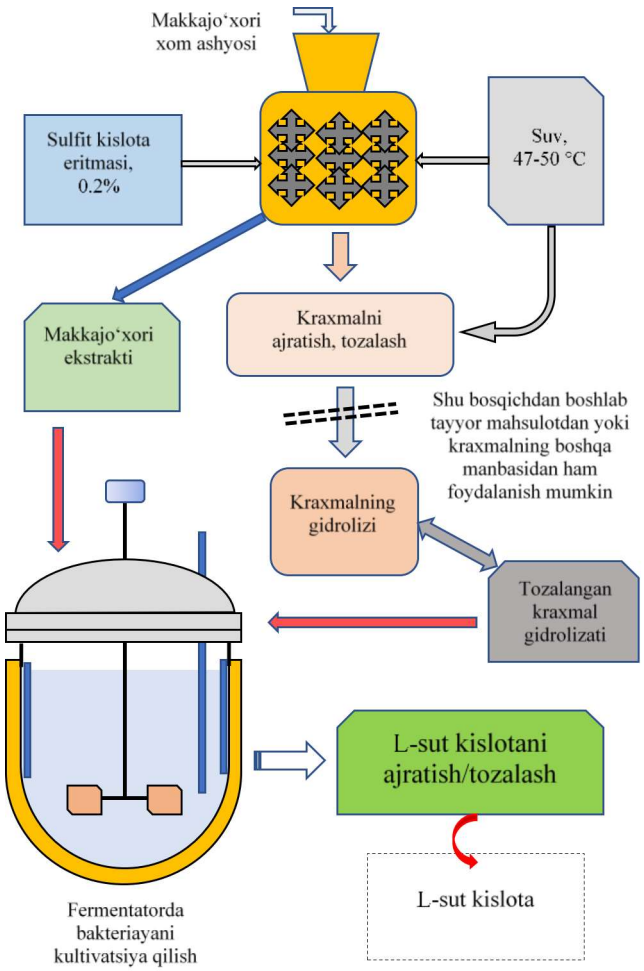
Makkajo'xori doni asosida L-sut kislota ishlab chiqarish prinsipial texnologik sxemasi

Quyidagi 1-sxemada makkajo'xori doni asosida L-sut kislota ishlab chiqarish prinsipial texnologik sxemasi keltirilgan. Jarayon makkajo'xori doni uchun ishlab chiqilgan bo'lishiga qaramasdan, ishda undan tashqari tarkibida amiloza ko'rinishidagi kraxmal saqlagan, sharbat ishlab chiqarish korxonalari chiqindilari: olma, o'rik, olxo'ri, shaftoli va boshqalarning qoldiqlaridan foydalanildi. Kraxmalning gidrolizidan boshlab, sanoat chiqindilaridan olingan mahsulotlardan foydalanish, faqat kraxmalning unumiga ta'sir ko'rsatdi.

Jarayon so'nggida olingan L-sut kislota bir necha bosqichli ajratish, tozalashdan so'ng 50-80% li suvli eritma ko'rinishida ajratib olindi. Mikrobiologik yo'l bilan L-sut kislota olishda jarayonning umumiy unumi, qo'llanilgan 100 g ozuqaga nisbatan 14-25% bo'ldi. Jarayonning unumi oshirish uchun kompleks tadqiqotlar: ozuqa muhitini tanlash, azot manbasini tanlash, optimal sharoitlar hamda boshqa omillarni to'g'ri tanlash borasida tadqiqotlar olib borish zarurati

mavjud. Mahsulot, keyingi bosqichda polisut kislotasi (polilaktid) ga aylantirish uchun foydalanildi.

Barcha bosqichlarda hosil bo'lgan mahsulotlar tegishli zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida tuzilishi o'rnatib borildi [13, 14].



1-sxema. Makkajo'xori doni asosida L-sut kislota ishlab chiqarish prinsipial texnologik sxemasi

Polilaktid sintez qilishning prinsipial texnologik sxemasi va reglamenti. Polilaktid sintez qilishning quyidagi texnologik rejimi taklif qilindi (2-sxema):

L-sut kislotasining konsentrlanishi va oligomerlanish temperaturasi 160±5 °C, davomiyligi 2-3 soat;

Konsentrlash bosqichida muhit – inert gaz muhiti – azot oqimida;

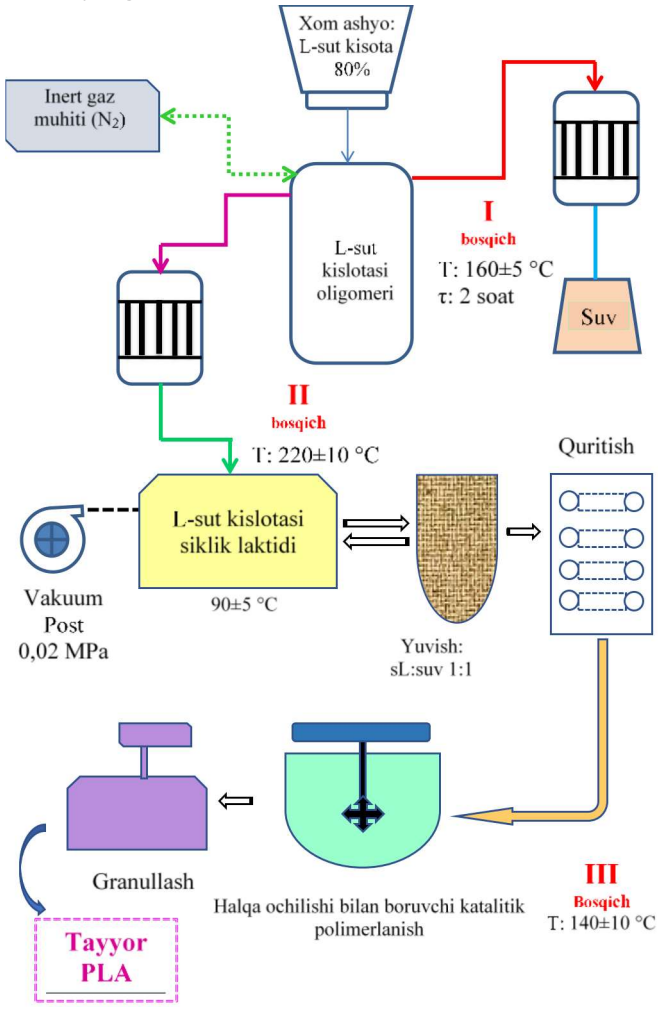
Oligomer mahsulotning siklik laktidga aylanishi temperaturasi 220±10 °C, 0.02 MPa vakuum sharoitida haydash;

Haydash mahsulotlarining yig'ib olinishi 90±5 °C da;

Siklik laktidning yuvilishi – toza suvda, xomashyo:suv nisbati – 1:1, kamida 3 marta yuvish;

Siklik laktidning katalitik yo'l bilan polilaktidga aylanish bosqichi temperaturasi 140±10 °C;

Jarayon davomiyligi – 4-6 soat.



2-sxema. Polilaktid sintez qilishning prinsipial texnologik sxemasi

Xulosalar. Mahalliy xom ashyolar: makkajo'xori, bug'doy, arpa, suli, javdar hamda sharbat ishlab chiqarish korxonalari chiqindilaridan olingan kraxmal asosida mikrobiologik yo'l bilan, *Lactiplatibacillus plantarum 3G* shtammidan foydalangan holda L-sut kislotasi olish uchun texnologik sxema hamda jarayonning reglamenti ishlab chiqildi. Olingan L-sut kislotadan tanlangan katalizator hamda optimal sharoitlarda poli-L-sut kislotasi – polilaktid olishning texnologik sxemasi hamda jarayonning optimal sharoitlari, reglamenti ishlab chiqildi. Mikrobiologik yo'l bilan L-sut kislota olish imkoniyati mavjudligi ko'rsatildi. Olingan mahsulotdan, tanlangan katalizatorlar ishtirokida, "zanjir ochilish bilan boradigan polimerlanish" usulida polisut kislota olishning texnologik sxemasi hamda reglamenti ishlab chiqildi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. Arrieta, Marina P., Juan L´opez, Alberto, Hern´andez, Ray´on, Emilio, 2014. Ternary PLA–PHB–limonene blends intended for biodegradable food packaging applications // European Polymer Journal 50, 255–270. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009.

2. Khatami, K., Perez-Zabaleta, M., Owusu-Agyeman, I., Cetecioglu, Z. Waste to bioplastics: how close are we to sustainable polyhydroxyalkanoates production? // Waste Manage. 2021. 119, 374–388.

3. Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research //Biores Technol. – 2010. - Vol.- 101. – P.8493–8501

4. Xipo Zhao, Huan Hu, Xin Wang, Xiaolei Yu, Weiyi Zhou and Shaoxian Peng. Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review // The Royal Society of Chemistry 2020. RSC Adv., 2020, 10, 13316–13368. DOI: 10.1039/d0ra01801e

5. Charles J. McCutcheon, Boran Zhao, Christopher J. Ellison, Frank S. Bates. Crazing and Toughness in Diblock Copolymer-Modified Semicrystalline Poly(L -lactide) // Macromolecules. November 2021. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01702

6. Abdel-Rahman M. A., Tashiro Y. and Sonomoto K. Recent advances in lactic acid production by microbal fermentation processes / Biotechnol. Adv. - 2013. - Vol. 31. - 877 – 902 pp.

7. Patrick Ehi Imoisili & Tien-Chien Jen. Synthesis and characterization of bioplastic films from potato peel starch; effect of glycerol as plasticizer. Materials today proceedings. 2023. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.565

8. Mohommad Asaduzzaman Chowdhury, Nayem Hossain, M.D. Badrudduza, Md. Masud Rana. Development and characterization of natural sourced bioplastic for food packaging applications // Heliyon, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13538

9. Westlake, J. R., Tran, M. W., Jiang, Y., Zhang, X., Burrows, A. D., & Xie, M. Biodegradable biopolymers for active packaging: demand, development and directions // Sustainable Food Technology, 2023. 1(1), 50–72.

10. Swetha, T. A., Bora, A., Mohanrasu, K., Balaji, P., Raja, R., Ponnuchamy, K., Muthusamy, G., & Arun, A. A comprehensive review on polylactic acid (PLA)–Synthesis, processing and application in food packaging // International Journal of Biological Macromolecules, 2023. 234, Article 123715.

11. Mehran Ghasemlou, Colin J. Barrow, Benu Adhikari. The future of bioplastics in food packaging: An industrial perspective // Food Packaging and Shelf Life. 2024. 43. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101279

12. Muzaffarova B., Xudaynazarov J., Mahkamov A., Tillayev S. Mahalliy xom ashyolar asosida polilaktid olish imkoniyatlari // NamDU Ilmiy Axborotnomasi 2024-7-son. 71-74 betlar.

13. Khudaynazarov J., Tillayev S. Obtaining oligolactide modified cellulose/PLA biodegradable composite materials // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2022. 1(103).

URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/14722

14. Muzaffarova B., Xudaynazarov J. va boshqalar. Oksikislotalar asosida rezorbsiyalanuvchan biotibbiy materiallar olish // SamDU Ilmiy axborotnomasi. 1-son | 143/1 | Mart 2024. 111-116 betlar.