

УДК 544.463:532.612:631.4
DOI 10.26456/vtchem2024.3.16

Влияние pH среды на поверхностные характеристики солей модифицированных гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ

С.Л. Хилько, В.С. Шелест, Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк*

Методом механохимического твердофазного синтеза в вибрационном аппарате получены аминокислотные производные гуминовых кислот. Продукты реакции охарактеризованы методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования. Исследовано влияние pH среды на тензиометрические и дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев растворов солей аминокислотных производных гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ. Установлено увеличение поверхностной активности растворов солей гуминовых кислот в нейтральной и слабокислой области pH среды. В кислой области pH поверхностная активность растворов гуматов натрия падает за счет агрегации макромолекул природного полиэлектrolита. Отмечено существенное отличие поверхностных свойств продукта взаимодействия гуминовой кислоты с мочевиной в кислой области pH.

Ключевые слова: гуминовая кислота, мочевина, циангуанидин, аминирование, механохимические реакции, ИК спектроскопия, кислотно-основное титрование, потенциометрия, pH среды, тензиометрия, дилатационная реология.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой природные наноразмерные ароматические полиоксиполикарбонные кислоты [1, 2]. В настоящее время гуминовые вещества признаны одним из перспективных направлений «зеленой» химии в качестве возобновляемых, экономически выгодных и экологически безопасных источников сырья для получения химических продуктов [3].

Структурное модифицирование ГК путем введения в состав макромолекул новых функциональных групп позволит использовать их в качестве эффективных и дешевых ПАВ, а также продуктов для различных технических и биологических направлений [2, 4].

Количество функциональных групп в структуре макромолекул гуминовых кислот (ГК) является важной характеристикой, определяющей их реакционную способность и физико-химические свойства. Кислотно-основные свойства ГК определяются характером

диссоциации полиоксикислоты в водном растворе. Наиболее распространенным способом определения кислотных групп в ГК является потенциометрическое титрование [5]. Точку эквивалентности определяют титрованием до фиксированного значения рН. Обычно значение рН = 7,0 считают окончанием титрования карбоксильных групп, а значение рН = 10,0-10,5 – окончанием титрования всех кислотных групп при титровании гуминовой кислоты 0,1 н раствором щелочи [6, 7].

Исследование поведения солей модифицированных гуминовых кислот в растворах при варьировании рН среды позволит прогнозировать их поведение при использовании.

Целью работы было изучение влияния рН среды на дилатационные реологические характеристики аминокуминовых кислот.

Экспериментальная часть

Гуминовые кислоты выделяли из образцов бурого угля Александровского месторождения однократной экстракцией при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 8 при температуре 100 °С (ГК₁₀₀). Затем из «сырого» экстракта выделяли нерастворимые в воде гуминовые кислоты осаждением 5% раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до рН 1-2. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (рН 6-7). Промытые гуминовые кислоты сушили при t = 80 °С до постоянной массы. Растворы гуматов натрия (ГН) для исследования получали растворением промытых и сухих гуминовых кислот в 0,1 н растворе NaOH.

Аминокуминовые кислоты были получены методом механосинтеза при взаимодействии ГК с мочевиной или циангуанидином. Механохимические твердофазные реакции аминирования гуминовых кислот проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A\nu^2$) составляла $296 \div 493$ м/с²; сила, действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T = 1,13$ кг, составляла $334 \div 557$ Н ($F = M_T \times I$).

ИК спектры в таблетках KBr (концентрация вещества в таблетке составляла 0,5 %) регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer (Германия).

Количество активных кислых карбоксильных и гидроксильных групп определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Значения рН растворов измеряли на прецизионном рН-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы солей гуминовых кислот и продуктов их аминирования (50 мл 0,05% растворов в 0,1 н NaOH) титровали 0,1 н раствором HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta pH / \Delta V = f(V_{HCl})$.

Равновесное поверхностное натяжение (γ_p , мН/м) водных растворов солей ароматических кислот в широком диапазоне времени жизни поверхности (от 1 до 10^5 с) измеряли методом формы висячей капли на тензиометре PAT-2P (SINTERFACE Technologies, Германия). Ошибка измерения поверхностного натяжения не превышала $\pm 0,1$ мН/м.

Дилатационные реологические характеристики поверхностных слоев солей гуминовых кислот изучали методом формы осциллирующей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany). Принцип работы тензиометра детально описан в [8, 9]. Сущность метода заключается в следующем. Капля заданного объема формируется на конце капилляра. После достижения адсорбционного равновесия площадь капли A подвергается периодической синусоидальной деформации (осцилляции) малой амплитуды ($\Delta A/A = \pm 7 - 8\%$), с частотой f в диапазоне 0,005 – 0,2 Гц. Результаты экспериментов с гармоническими осцилляциями поверхности капли были проанализированы, используя преобразования Фурье [8, 9].

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведен ИК спектр продукта взаимодействия ГК с циангуанидином. В спектре регистрируется широкая полоса поглощения в области $1600-1700\text{ см}^{-1}$ в результате наложения полос поглощения $C=O$ гуминового фрагмента, валентных колебаний $C=N$ и деформационных колебаний NH_2 гуанидиновой части. В области $1000-1200\text{ см}^{-1}$ наблюдается изменение по сравнению со спектром исходной гуминовой кислоты, что также указывает на взаимодействие ГК с циангуанидином. В спектре выделенного продукта отсутствует полоса поглощения цианидной группы в области 2200 см^{-1} . Из этого следует, что реакция присоединения протекает по этой группе.

Результаты потенциметрического титрования показали, что во всех солях аминогуминовых кислот уменьшается количество активных ОН-групп и увеличивается количество $COOH$ -групп (таблица). Уменьшение количества ОН-групп в макромолекулах ГК указывает на возможность взаимодействия по этой группе. Возрастание количества $COOH$ -групп в продуктах аминирования ГК обусловлено окислением фрагментов макромолекул при механохимическом воздействии.

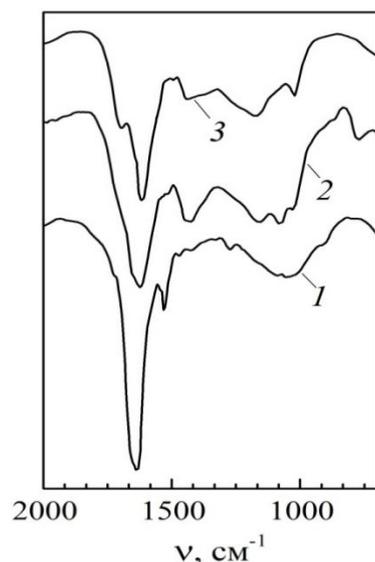


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – циангуанидин, 2 – ГК+циангуанидин, 3 – ГК_{исх}

Т а б л и ц а

Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество активных кислотных групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[СООН]
ГН _{исх}	3,2	3,2
ГНГК + мочеви́на	1,6	4,8
ГНГК + циангуанидин	1,6	4,8

Введение в структуру макромолекул гуминовых кислот аминогрупп практически не сказывается на величинах равновесного поверхностного натяжения растворов их солей на границе с воздухом по сравнению с растворами исходного гумата натрия (рис. 2). Для растворов солей всех гуминовых кислот характерно некоторое снижение поверхностного натяжения в диапазоне рН от 12 до 4 и резкий рост значений γ_r в кислой области рН.

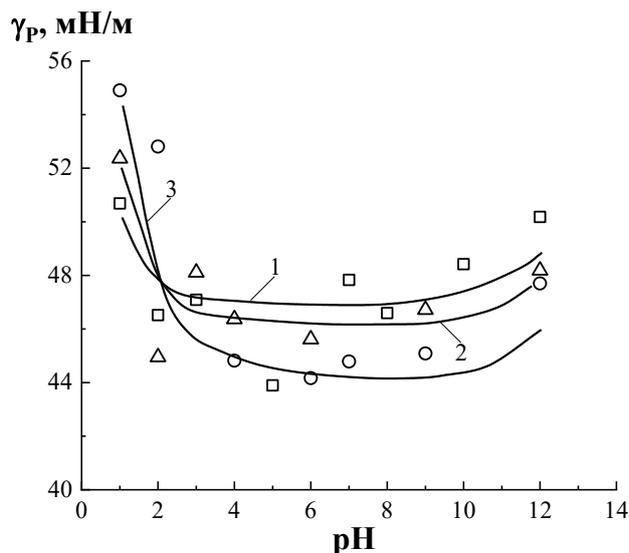


Рис. 2. Зависимость изменения равновесного поверхностного натяжения от pH среды для растворов гуматов натрия: 1 – ГН_{исх} ; 2 – ГНГК + мочевины; 3 – ГНГК + циангуанидин. С_{ГН} = 0,8%.

Дилатационные реологические характеристики межфазной поверхности позволяют получать более точную информацию о процессах формирования и структуре адсорбционных слоев высокомолекулярных полиэлектролитов.

В условиях, близких к равновесию, связь между возмущением поверхности (осцилляция капли) и ответом поверхностного натяжения (γ) на это возмущение выражается через дилатационный модуль, который учитывает все релаксационные процессы, влияющие на поверхностное натяжение. Дилатационный модуль ($|E|$) характеризует вязкоупругие свойства поверхностных слоев ПАВ и определяется как отношение изменения поверхностного натяжения раствора к относительному изменению площади поверхности капли (A) при наложении деформации «растяжение – сжатие» при постоянной температуре [10]:

$$|E| = \frac{d\gamma}{d \ln A}$$

Известно, что соли гуминовых кислот могут существовать в водных растворах в виде развернутых цепей в щелочной области pH = 10-13 и в виде статистических клубков в кислой области, при pH = 1-2 [11-14]. Гуминовые кислоты в протонированной форме нерастворимы в воде [11]. Конформационные превращения гуминовых кислот при снижении pH раствора вызывают агрегацию их макромолекул вплоть до полного выпадения в осадок при критических значениях pH. Изменения конформации и агрегация макромолекул гуминовых кислот в водных

растворах связаны со степенью диссоциации их функциональных групп (-COOH и -OH) [15-17].

Как следует из рисунка 3, снижение pH среды приводит к возрастанию модуля поверхностной вязкоупругости растворов солей ГК. Снижение pH среды способствует уменьшению заряда поверхностного слоя за счет протонирования COOH- и OH- групп, что приводит к понижению величины электростатической составляющей адсорбционного барьера и позволяет выйти на поверхность дополнительному количеству ПАВ. Это вызывает заметный рост модуля поверхностной вязкоупругости. В области $\text{pH} \leq 3$ значения $|E|$ уменьшаются за счет агрегации макромолекул гуминовых кислот.

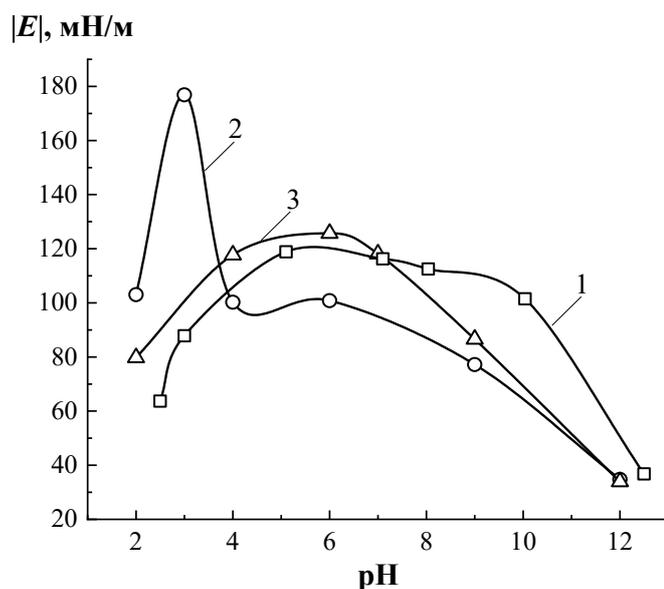


Рис. 3. Зависимость изменения модуля вязкоупругости от pH среды для растворов гуматов натрия: 1 – ГНисх; 2 – ГНГК + мочевины; 3 – ГНГК + циангуанидин. $C_{\text{ГН}} = 0,8\%$, $f = 0,1$ Гц

Выводы

1. В результате включения аминогрупп в структуру молекул ГК получен новый вид ПАВ, который сочетает в себе функции анионного и катионного ПАВ.

2. Существенное отличие продукта взаимодействия ГК с мочевиной, $|E|_{\text{max}} = 180$ мН/м при $\text{pH} = 3$ (рис. 3), может быть использовано в технических направлениях, связанных с применением суспензий, эмульсий и пен в широком диапазоне изменения pH среды.

Список литературы

1. Ophelie Bento, Florian Luttringer, Tharwat Mohy El Dine, Nicolas Petry, Xavier Bantreil, and Frederic Lamaty. Sustainable Mechanochemistry of Biologically Active Molecules. // *Eur. J. Org. Chem.* 2022, e202101516. Review. Doi.org/10.1002/ejoc.202101516
2. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е.И. Ермакова СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. 248 с.
3. Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии // В сб. науч. статей. / под ред. В.В. Лунина и др. М.: Изд-во Моск. ун-та. 2004. С. 146-162.
4. Yang F., Antonietti M. The sleeping giant: a polymer view on humic matter in synthesis and applications // *Progress in Polymer Science.* 2020. Vol. 100: 101182. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101182
5. Khil'ko S.L., Kovtun A.I., Rybachenko V.I. Potentiometric titration of humic acids // *Solid Fuel Chemistry.* 2011. Vol. 45. N 5. P. 337-348. Doi: 10.3103/S0361521911050028
6. Frimmel F.H., Hopp W., Quentin K.-E. Titration isolierter aquatischer Huminstoffe und ihrer Calcium-Komplexe mit starken Basen und Säuren // *Z. Wasser Abwasser-Forsch.* 1985. B. 18. P. 259-262.
7. Patterson C., Arsenie I., Ephraim J.P., Boren H., Allard B. Properties of fulvic acids from deep groundwater // *Sci. Total Environ.* 1989. Vol. 81/82. P. 287-296.
8. Loglio G., Pandolfini P., Miller R. Studies in interface science. Novel methods to study interfacial layers. Amsterdam: Elsevier, 2001. Vol. 11. P. 439-484.
9. Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B. Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 134-135. P. 322-329.
10. Girardet J.M. Dilational rheology of mixed beta-casein/Tween 20 and beta-casein (f114-169)/Tween 20 films at oil-water interface // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 243. P. 515-522.
11. Yates L.M., Wandruszka R. Effects of pH and Metals on the Surface Tension of Aqueous Humic Materials // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1999. Vol. 63. P. 1645-1649.
12. Leyton P., Lizama-Vergara P.A., Campos-Valletter M.M., Becker M.I., Clavijo E., Córdova Reyes I., Vera M., Jerez C.A. Surface enhanced raman spectrum of nanometric molecular systems // *J. Chil. Chem. Soc.* 2005. Vol. 50. N 4. P. 725-730.
13. Terashima M., Fukushima M., Tanaka Sh. Influence of pH on the surface activity of humic acid: Micelle-like aggregate formation and interfacial

- adsorption // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004. Vol. 247. P. 77-83.
14. Pranzas P.K., Willumeit R., Gehrke R., Thieme J., Knöchel A. Characterisation of structure and aggregation processes of aquatic humic substances using small-angle scattering and X-ray microscopy // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. Vol. 376. P. 618-625. Doi :10.1007/s00216-003-1970-6
 15. Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М. О конформационной изменчивости гуминовых кислот // *Химия тверд. топлива*. 1987. № 3. С. 34-37.
 16. Prado A.G.S., Pertusatti J., Nunes A.R. Aspects of Protonation and Deprotonation of Humic Acid Surface on Molecular Conformation // *J. Braz. Chem. Soc.* 2011. Vol. 22. N 8. P. 1478-1483. Doi: 10.1590/S0103-505320110008000
 17. Smejkalova D., Piccolo A. Aggregation and disaggregation of humic supramolecular assemblies by NMR diffusion ordered spectroscopy (DOSY-NMR) // *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. P. 699-706. Doi: 10.1021/es071828p

Об авторах:

ХИЛЬКО Светлана Леонидовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83000, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70). e-mail: sv-hilko59@yandex.ru

ШЕЛЕСТ Валентина Сергеевна – младший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83000, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70). e-mail: valya.any@gmail.com

МАКАРОВА Раиса Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83000, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70). e-mail: makarova.ra@yandex.ru

СЕМЕНОВА Римма Григорьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (83000, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70), e-mail: reemma2010@yandex.ru

Influence of pH environment on surface characteristics of modified humic acids salts at the liquid-gas interface

S.L. Khil'ko, V.S. Shelest, R.A. Makarova, R.G. Semenova

L.M. Litvinenko Institute of physical organic and coal chemistry, Donetsk

Amine derivatives of humic acids were obtained by the method of mechanochemical solid-phase synthesis in a vibrating apparatus. The reaction products were characterized by IR spectroscopy and acid-base potentiometric titration. The influence of the medium pH on the tensiometric and dilatation rheological characteristics of the surface layers of aminohumic acid solutions at the liquid-gas interface has been studied. An increase in the surface activity of solutions of salts of humic acids in the neutral and slightly acidic pH ranges of the medium has been established. In the acidic pH region, the surface activity of sodium humate solutions decreases due to the aggregation of natural polyelectrolyte macromolecules. A significant difference was noted in the surface properties of the product of the interaction of humic acid with urea in the acidic pH range.

Keywords: *humic acid, urea, cyanoguanidine, amination, mechanochemical reactions, IR spectroscopy, acid-base titration, potentiometry, medium pH, tensiometry, dilatational rheology.*

Дата поступления в редакцию: 13.08.2024.
Дата принятия в печать: 20.08.2024.