

В. В. Кочубей¹, І. В. Семенюк², О. В. Карпенко², В. Й. Скорохода¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії,
кафедра хімічної технології перероблення пластмас,

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України
vicvitkoch@gmail.com

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ

<https://doi.org/>

На основі комплексного термічного, титриметричного та УФ/Віз-спектрального аналізів досліджено структуру та визначено вміст функціональних груп у молекулах гумінових кислот, одержаних із різної сировини – копроліту, торфу та леонардиту. Термічну стійкість речовин досліджено в повітряному середовищі в інтервалі температур 20–1000 °С. Виявлено, що в гумінових кислотах, одержаних із різної сировини, вміст аліфатичної складової є переважаючим. Зразок гумінової кислоти, отриманий із копроліту, відзначається найбільшим вмістом аліфатичних фрагментів та підвищеним вмістом кислотних груп.

Ключові слова: гумінові кислоти, біополімери, термічний аналіз, УФ/Віз-спектроскопія.

Вступ

Сучасне ефективне рослинництво неможливе без використання добрив. Сьогодні переважна більшість існуючих добрив є мінеральними. Хоча у разі короткотривалого застосування мінеральні добрива позитивно впливають на рослини, але у тривалій перспективі без компенсації органічних елементів ґрунт деградує, втрачаючи гумус. Виходячи з вищезазначеного, мінеральні добрива не можна розглядати як безпечне джерело живлення для рослин [1]. Використання традиційних органічних добрив, таких як гній і послід, також не може вирішити вказаної проблеми. Причиною цього є обмеженість сировинної бази, низька ефективність порівняно з мінеральними добривами, вкрай високі витрати під час транспортування на значні відстані. Крім того, традиційні органічні добрива не можна вважати безпечним джерелом поживних речовин, оскільки в них містяться токсичні метаболіти, патогени, гельмінти, стимулятори росту, антибіотики тощо. Знезараження подібних добрив є тривалим і дорогим процесом. Виходом з цієї ситуації може стати використання гумінових добрив, які одержують із природних органічних порід – лео-

нардиту, бурого вугілля, торфу, мулових відкладень тощо. Одним із видів органо-мінеральних добрив є гумати натрію, калію або амонію – водорозчинні солі гумінових кислот (ГК) [2, 3].

Завдяки своїм біологічним властивостям гумати є добре доступними для кореневої системи рослин і, як біополімери, здатні до іонного обміну. Гумати можуть стимулювати ріст, забезпечувати азотне і зольне живлення рослин [4–8].

За хімічною будовою гумінові кислоти є високомолекулярними, переважно ароматичними оксикарбоновими кислотами, які на ранніх стадіях метаморфізму містять метоксильні групи. Основою їх структури є конденсовані системи, що допомагають аліциклічні й ароматичні кільця, бокові ланцюги і функціональні групи при ядрі й у бокових ланцюгах. Фрагменти структури з'єднані між собою кисневими й метиленовими містками. ГК належать до поліелектролітів із слабо вираженими кислотними властивостями. Кислотні властивості зумовлені наявністю в їхній структурі карбоксильних і гідроксильних груп, котрі переважно і визначають реакційну здатність цих природних органічних сполук.

Сировина, з якої отримують гумінові кислоти, значною мірою визначає їх властивості, які залежать від вмісту функціональних груп та будови високомолекулярної органічної матриці. Тому дослідження структури гумінових кислот, отриманих із різної сировини, є сьогодні важливим та актуальним завданням [9].

Мета роботи

Із застосуванням фізико-хімічних методів аналізу дослідити особливості структури гумінових кислот, отриманих із різної сировини – копроліту, торфу, леонардиту.

Матеріали та методи досліджень

Як сировину для одержання біополімерів ГК використано: копроліт – продукт життєдіяльності дощових черв'яків (зразок 1); торф, отриманий із Городоцького родовища (зразок 2); леонардитит, синтезований із комерційного препарату Humifirst (США) (зразок 3).

Для отримання ГК сировину обробляли розчином луку. Осадження ГК з фільтрату здійснювали при $\text{pH} < 2$, після чого їх відділяли від маточного розчину центрифугуванням (6000 об/хв). Осад ГК відмивали від іонів натрію та хлору. Отримані ГК висушували в сушильній шафі за температури 60–70 °С до постійної маси.

Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи “Паулік – Паулік-Ердей”, з'єданого з персональним комп'ютером. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5 °С за хвилину в інтервалі температур 20–1000 °С в атмосфері повітря. Маса зразків 80 мг, еталонною речовиною був алюмінію оксид.

УФ/Віз-спектри поглинання гумінових кислот (в ультрафіолетовій і видимій областях) реєстрували на спектрометрі UVmini-1240 Shimadzu (Японія). Вимірювання оптичної густини розчинів досліджуваних гумінових кислот в області 300–700 нм проводили за концентрації 0,001 % (в 0,1 М розчині натрій гідроксиду) у кварцових кюветах, товщина яких становила 10 мм.

Результати досліджень та їх обговорення

Термічний аналіз є одним із важливих методів дослідження органічних сполук. На його основі досліджують не лише термічну стійкість

речовин, але й отримують наглядне уявлення про природу процесів, які відбуваються під час їх нагрівання [10].

Результати термічного аналізу зразків ГК подано на рис. 1–2. Термогравіметричні криві (TG) показують втрату маси зразків під час нагрівання, диференційні термогравіметричні криві (DTG) показують швидкість втрати маси зразків із зростанням температури.

Термоліз зразків гуматів відбувається впродовж п'яти стадій. На першій стадії виділяється адсорбційна вода. Цей процес проявляється чітким екстремумом на кривих DTG та появою ендотермічного на кривих диференційного термічного аналізу (DTA). Втрата адсорбційної води для зразків ГК, отриманих з копроліту (10,8 %), торфу (9,9 %), леонардиту (8,6 %) відбувається в температурних інтервалах 20–125 °С, 20–147 °С, 20–118 °С, відповідно.

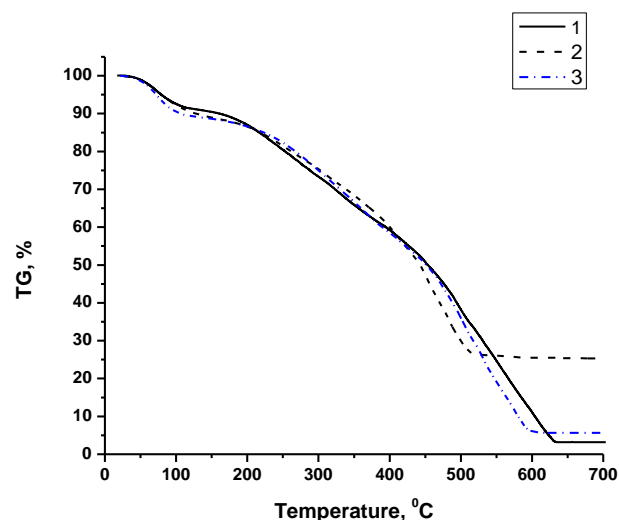


Рис. 1. Порівняння термогравіметричних кривих зразків 1, 2, 3

На другій стадії термолізу відбувається руйнування та окиснення периферійних вуглеводневих ланцюгів у молекулах гуматів.

Цей процес супроводжується значною втратою маси зразків ГК, появою чітких екстремумів на кривих DTG та екзотермічних ефектів на кривих DTA. Втрата маси на другій стадії термолізу зразків ГК, отриманих із копроліту (29,3 %), торфу (13,7 %), леонардиту (29,9 %), відбувається в температурних інтервалах 125–389 °С, 147–319 °С, 118–382 °С, відповідно.

На третій стадії термолізу відбувається де-струкція аліфатичних структур молекул зразків, яка супроводжується реакціями декарбоксилування та дегідрування. У цьому температурному інтервалі можливе початкове розщеплення центральних ядерних структур молекул зразків. Цей процес супроводжується інтенсивною втратою маси зразків, появою глибоких екстремумів на кривих DTG та яскравих екзотермічних ефектів на кривих ДТА. Втрата маси на третій стадії термолізу зразків ГК, отриманих із копроліту (29,0 %), торфу (17,1 %), леонардиту (7,4 %) протікає в температурних інтервалах 389–527 °С, 319–410 °С, 382–515 °С, відповідно.

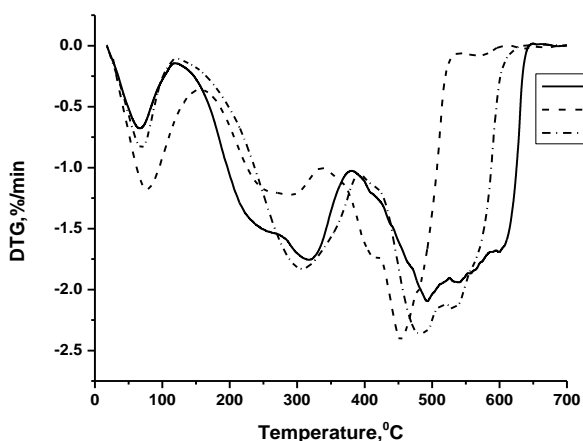


Рис. 2. Порівняння диференційних термогравіметричних кривих зразків 1, 2, 3

На четвертій стадії термолізу, яка проявляється стрімким екстремумом на кривих ДТА, відбувається розпад найстабільніших циклічних фрагментів молекул. Втрата маси зразка ГК, отриманого із копроліту, в температурному інтервалі 527–636 °С становить 13,8 %. Втрата маси зразка ГК, отриманого із торфу, в температурному інтервалі 410 – 461 °С дорівнює 10,2 %. Зразок ГК, отриманий із леонардиту, в температурному інтервалі 515 – 654 °С втрачає 16,7 %.

На п'ятій стадії термолізу, за температур, вищих від 461 °С, відбувається згорання карбонізованого залишку зразків ГК.

Зразок кислоти, отриманий із торфу, на відміну від інших зразків, після завершення термолізу має найбільшу залишкову масу (40,9 %). Це свідчить про найбільший вміст глинистої компоненти в цьому зразку.

Втрата маси зразків ГК на другій та третій стадіях термолізу корелює з вмістом аліфатичних структур у молекулах гумінових кислот. Зменшення маси зразків ГК на четвертій стадії термолізу вказує на вміст циклічних структур в їх молекулах. На основі результатів термічного аналізу можна зробити висновок, що в молекулах ГК, отриманих із різної сировини, відносний вміст аліфатичних фрагментів, порівняно з циклічними, є переважаючим (табл. 1). У молекулах ГК, отриманих із копроліту, відносний вміст аліфатичної складової є найбільшим.

Таблиця 1

Вміст аліфатичних та циклічних фрагментів у молекулах ГК

| Сировина | Термічний аналіз | |
|-----------|---------------------------|-------------------------------|
| | Вміст аліф. фрагментів, % | Вміст циклічних фрагментів, % |
| Копроліт | 58,3 | 13,8 |
| Торф | 30,8 | 10,2 |
| Леонардит | 37,3 | 16,7 |

Молекули ГК, отримані із леонардиту, відзначаються найбільшим відносним вмістом циклічних фрагментів порівняно із зразками інших кислот.

Спектри гумінових кислот, одержані методом УФ/Віз-спектроскопії, мають характер пологих кривих без чітко виражених смуг або максимумів поглинання. Однією з діагностичних ознак ГК є коефіцієнт кольоровості (E_{465}/E_{650}), що відповідає відношенню оптичної щільності при 465 і 650 нм і характеризує крутизну падіння кривої та, відповідно, характер забарвлення гумінових кислот. За сучасними уявленнями забарвлення гумінових кислот і, відповідно, характер їх електронних спектрів зумовлений розгалуженою системою подвійних зв'язків [11]. Ароматичні фрагменти обумовлюють появу забарвлення гумінових кислот. Аліфатичні бічні ланцюги (без подвійних зв'язків – полісахариди, поліпептиди, насичені вуглеводні), практично не зумовлюють виникнення забарвлення. Авторами [12, 13] експериментально доведено, що за значеннями E -величин можна характеризувати відношення вмісту вуглецю, який міститься в ароматичних структурах, до вмісту вуглецю, наявного в бокових ланках. Тобто, що більше ароматичних фрагментів, то менше є співвідношення E_{465} / E_{650} .

Зменшення коефіцієнта кольоровості для гумінових кислот, одержаних із різної сировини (табл. 2), може свідчити про збільшення вмісту ароматичних фрагментів в їхній структурі. Одержані дані узгоджуються з результатами термічного аналізу зразків ГК.

За втратою маси зразків ГК на третій стадії термолізу можна розрахувати вміст карбоксильних та гідроксильних груп у молекулах гумінових кислот (табл. 3).

Результати термічного аналізу підтверджуються даними титриметричних досліджень, отриманих за баритовою і Са-ацетатною методиками [14]. Найкраще узгодження даних, отриманих двома незалежними методами, спостерігають для зразків ГК, які були одержані із торфу та леонардиту. Деяко більші розбіжності характерні для зразка, отриманого із копроліту.

Таблиця 2

Результати спектроскопічного аналізу гумінових кислот

| Сировина для одержання ГК | E ₄₆₅ /E ₆₅₀ | E ₄₆₅ | E ₆₅₀ |
|---------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|
| Копроліт | 4,48 | 0,1453 | 0,0324 |
| Торф | 3,01 | 0,0878 | 0,0291 |
| Леонардит | 2,61 | 0,1256 | 0,0481 |

Таблиця 3

Вміст кислотних груп у молекулах гумінових кислот

| Сировина для одержання ГК | Вміст кислотних груп | |
|---------------------------|----------------------|--------------------------|
| | Термічний аналіз, % | Титриметричний аналіз, % |
| Копроліт | 29,3 | 25,8 |
| Торф | 13,7 | 12,6 |
| Леонардит | 29,9 | 28,7 |

Висновки

За даними термічного аналізу та УФ/Віз-спектроскопії виявлено, що в молекулах гумінових кислот, одержаних із різної сировини, вміст аліфатичної складової, порівняно із циклічною, є переважаючою. Із зміною складу сировини леонардит – торф – копроліт у молекулах гумінових кислот зростає відносний вміст аліфатичної складової. Збільшення кількості аліфа-

тичних фрагментів у молекулах ГК може свідчити про зменшення молекулярної маси кислот та збільшення їх здатності проникати в мембрани клітин. За даними титриметричного та термічного аналізів виявлено, що молекули кислот, отримані із копроліту та леонардиту, відзначаються підвищеним вмістом кислотних груп. Збільшення вмісту функціональних груп може свідчити про зростання здатності молекул ГК брати участь в іонообмінних процесах, які відіграють важливу роль для живлення рослин. Отримані результати можна застосовувати в розробленні сучасних агротехнологій.

References

1. Romenskiy V. Yu. (2011). Vplyv zroshennia I mineralnogo udobrennia na riven rodiuchosti gruntu pryvyroshchuvanipolovykh kultur v umovakh pivdennoho Stepu Ukrainy. Biul. In-tu silsk. hosp-va stepovoi zony, 1, 140–144 (in Ukrainian).
2. Piccolo A. (2002). The Supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, 75, 57–134.
3. Horovaia A.Y., Orlov D.S., Shcherbenko O. V. (1995). Humynovue veshchestva. Stroenye, funktsyy, mekhanizm deistvyia, protektorne svoistva, ekolohycheskaia rol. Kyev: Naukova Dumka. (in Ukrainian).
4. Bozkurt S., Lucisano M., Moreno L., Neretnieks I. (2001). Peat as a potential analogue for the long-term evolution in landfills. *Earth-Science Reviews*, 53, 95–147.
5. Tytov Y.N. (2009). Patent RF. 2009126851. Moskva: Reestr patentov na yzobretenyia Rossyiskoi Federatsyy. [in Russian].
6. Luchnyk N. A., Ivanov A.E., Merkulov A.I. (1997). Humaty natriiu na posivakh zernovykh kultur. *Khymyia v selskom khoziaistve*, 2, 28–30. (in Ukrainian).
7. Butaev B. S., Zoltoev E. V., Bodoev N. V., Bukov Y.P., Dashytsurenova A.D. Otsenka fyzyolohycheskoi aktyvnosti humynovukh veshchestv okyslennukh uhlei. *Khymyia v ynteresakh ustoichyvoho razvytyia*, 13(4), 501–50 [in Russian].
8. Harmash S. M. (2009). Vplyv naturalnogo stymuliatora roslyn biohumatu na vrozhainist ovochevykh kultur. *Visnyk Dnipropetrovskoho derzhavnogo ahrarnoho universytetu*, 1, 47–50 (in Ukrainian).
9. Chukhareva N. V., Shyshmyna L. V., Novykov A. A. (2003). Vlyanye termoobrabotky torfa na sostav y svoistva humynovukh kyslot. *Khymyia tverdoho topliva*, 4, 38–44 [in Russian].
10. Helen Lavrenyuk, Victoria Kochubei, Oleg Mykhalichko, Borys Mykhalichko. (2018). Metal – coordinated epoxy polymers with suppressed combustibility. Preparation technology, thermal degradation, and combustibility test of new epoxy – amine polymers

containing the curing agent with chelated copper(II) carbonate. *Fire and Materials*, 42(3), 266 – 277.

11. Eshwar M., Srilatha M., Bhanu Rekha K., Harish Kumar Sharma S. (2017). Characterization of Humic Substances by Functional Groups and Spectroscopic Methods. *International Journal Current Microbiology Applied Sciences*, 6(10), 1768–1774.

12. Souza F., Bragança S. R. (2018) Extraction and characterization of humic acid from coal for the

application as dispersant of ceramic powders. *Journal of Materials Research and Technology*, 7(3), 254–260.

13. Haddad G., Ali F. E., Mouneimne A. H. (2015). Humic matter of compost: determination of humic spectroscopic ratio (E4/E6). *Current Science International*, 4(1), 56–72.

14. Permynova Y. V. (2020). *Анализ, классификация и предсказание свойств гуминовых кислот* [Analysis, classification and prediction of humic acid properties] (Doctor's thesis). Moskva [in Russian].

V. Kochubei¹, I. Semeniuk², O. Karpenko², V. Skorokhoda¹

¹Lviv Polytechnic National University,

Department of Physical, Analytics and General Chemistry,

Department of Chemical Technology of Plastic Processing,

²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels In POCCC, National Academy of Sciences of Ukraine

PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCHES ON THE STRUCTURE OF HUMIC ACIDS

Based on the complex thermal, titrimetric and UV/Vis spectral analyzes, the structure and the content of functional groups in the molecules of humic acids obtained from different raw materials – coprolite, peat and leonardite – were investigated. The thermal stability of the substances was investigated in the air in the temperature range 20–1000°C. It has been found that the content of the aliphatic component is predominant in humic acids obtained from different raw materials. A sample of humic acid obtained from coprolite has the highest content of aliphatic fragments and increased content of acid groups.

Key words: humic acids, biopolymers, thermal analysis, UV/Vis spectroscopy.