

УДК [547.992.2/3+547.992.2/3-38]:541.1

*И.И. ЛИШТВАН, Ф.Н. КАПУЦКИЙ, А.М. АБРАМЕЦ, Ю.Г. ЯНУТА,
Г.С. МОНИЧ, В.П. СТРИГУЦКИЙ, Н.С. ГЛУХОВА, В.Н. АЛЕЙНИКОВА*

ЛИГНОГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Physical and chemical properties of lignohumic acids, colloidal properties of water solutions of their salt forms (surface tension, limiting wetting angle, viscosity) are investigated. With use of methods IR- and EPR-spectroscopy the structure of lignohumic acids is defined. Comparison of properties lignohumic acids and humic peat acids is spent. It is shown that the properties of lignohumic acids are close to the properties of humic peat acids.

Значение гуминовых препаратов в хозяйственной деятельности человека постоянно возрастает благодаря тем свойствам, которые у них наблюдаются в биосфере и прежде всего в гидросфере. Во-первых, это высокая комплексообразующая способность гуминовых кислот (ГК) как природных полимеров-полиэлектролитов, во-вторых, их экологическая безопасность и, в-третьих, более низкая стоимость по сравнению с синтетическими аналогами [1].

Лигнин является одним из исходных веществ, в процессе окислительной конверсии которого в биосфере и образовался весь спектр гуминовых соединений [2]. Для производственной переработки в качестве сырья гораздо эффективнее использовать именно лигнин с более стабильными по сравнению с торфом, сапропелем, углем и другими видами гуминового сырья свойствами.

Настоящее исследование заключалось в комплексной оценке структуры и коллоидно-химических свойств лигногуминовых кислот (ЛГК), полученных на основе гидролизного лигнина (ГЛ) в процессе его термохимической модификации.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использован ГЛ из отходов Бобруйского гидролизного завода. ЛГК получали путем термоллиза ГЛ в присутствии щелочи (NaOH) с последующей экстракцией водорастворимых соединений из продуктов термоллиза и дальнейшим осаждением ЛГК в кислой среде [3]. Гуминовые кислоты выделяли из верхового пушицевого торфа со степенью разложения 45 % методом обратной щелочной экстракции [4]. Полученные ЛГК сравнивали по свойствам с препаратами ГК, выделенными в интервале pH 3,8÷6 (фракция 5 в работе [4]). Образец, полученный из торфа, обозначали как ГК торфа.

Потенциметрическое титрование ЛГК и ГК осуществляли методом дробных проб при ионной силе раствора 0,2. Для титрования использовали раствор NaOH, а его количество соотносили с навеской образца *v*.

Для исследования структуры ЛГК, ГК торфа и препаратов на основе ЛГК использовали методы ЭПР- и ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на автоматизированном комплексе на спектрофотометре Specord M-80 и ПЭВМ в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ [5]. Образцы готовили по стандартной методике запрессовки с KBr. Содержание исследуемого вещества в таблетке составляло 0,35÷0,4 %. Регистрацию спектров ЭПР осуществляли на модифицированном радиоспектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Спектры изучаемых образцов записывали одновременно с разработанным в Институте природопользования НАН Беларуси эталонным

образцом MgO с микропримесью ионов Mn^{2+} и Cr^{3+} [6], что позволяло существенно повысить точность определения параметров ЭПР-спектров и контролировать уровень СВЧ-мощности, поступающей в резонатор. Для повышения информативности ЭПР-спектры регистрировали при низком и высоком уровнях СВЧ-мощности (0,1 и 50 мВт соответственно).

Коллоидные свойства ЛГК и их солевых форм (Na-ЛГК) исследовали методами снятия изотерм поверхностного натяжения водных растворов (по максимальному давлению пузырька воздуха) и измерения краевого угла смачивания водными растворами Na-ЛГК поверхности пластинок полиэтилена, парафина [7].

Угол смачивания определяли оптическим методом с помощью горизонтального измерительного микроскопа следующим образом: перед микроскопом устанавливали штатив с закрепленной на нем стеклянной пластинкой, которую покрывали полиэтиленовой пленкой. Микрошприцем на пленку наносили каплю водного раствора препарата различной концентрации. Во всех экспериментах объем капли составлял 2 мкл. Аналогично опыт повторяли на парафиновой пластинке [7], т. е. на гидрофобной поверхности.

Результаты и их обсуждение

Методом потенциметрического титрования установлено, что кривые титрования ГК торфа и ЛГК NaOH практически совпадают (рис. 1). Незначительное их расхождение в диапазоне pH 5÷7 свидетельствует о том, что в ГК торфа, вероятно, содержится больше карбоксильных групп по сравнению с ЛГК. Скачок на кривой титрования в области pH 7÷8 связан с буферными свойствами ЛГК, т. е. большинство функциональных групп уже оттитровано, а вводимая щелочь (OH⁻) практически не расходовалась на нейтрализацию кислотных групп ЛГК. Согласно данным [8], в этой области к диссоциации склонны функциональные группы (прежде всего карбоксильные) при алифатических цепях.

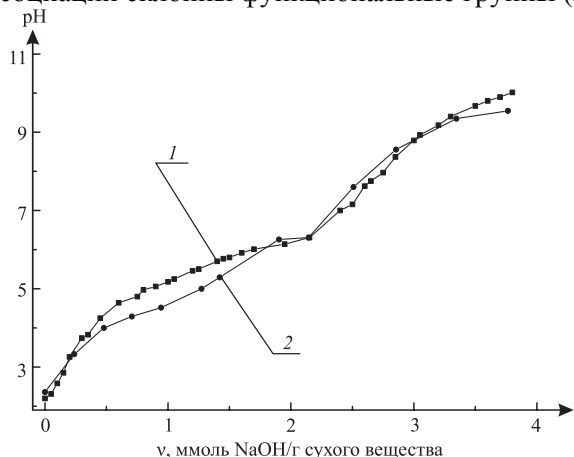


Рис. 1. Кривые титрования ЛГК (1) и ГК (2) торфа NaOH (концентрация ЛГК и ГК в растворе 0,15 % мас.)

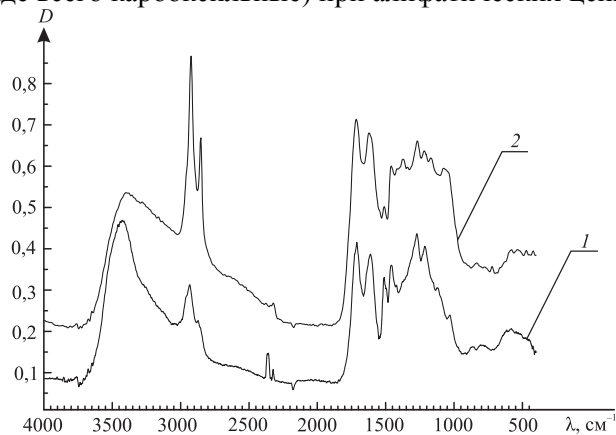


Рис. 2. ИК-спектры ЛГК (1) и ГК (2)

Сравнительный анализ ИК-спектров ГК и ЛГК подтверждает наличие в структуре подобных функциональных групп (рис. 2).

Для ЛГК характерны следующие полосы поглощения ИК-спектра: 3450 см^{-1} , с. ш. – валентные колебания гидроксильных OH-групп; $2925\div 2870\text{ см}^{-1}$, ср. – валентные колебания CH_2 - и CH_3 -групп; $1720\div 1700\text{ см}^{-1}$, с. – валентные колебания $C=O$ в карбоксильных группах; 1610 см^{-1} , с. – валентные колебания сопряженных $C=C$ -групп в полиароматических структурах; 1515 см^{-1} , с. – валентные колебания $C=C$ -групп моноароматического кольца; 1460 см^{-1} , ср. – скелетное колебание бензольного кольца и асимметричное деформационное колебание CH_3 -группы; $1270, 1215\text{ см}^{-1}$, ср. – деформационные колебания фенольных OH-групп и валентные колебания $C-O$ в гваяцильных ароматических структурах [9, 10].

По общему виду (положению максимумов полос) ИК-спектры ЛГК и ГК подобны. Однако имеются различия в соотношении интенсивностей полос ЛГК: полосы поглощения CH_2 -групп при 2920 и 2850 см^{-1} значительно менее интенсивны, чем в ГК. Следовательно, более четко проявляются полосы при 2920 и 2850 см^{-1} CH_3 -групп, что указывает на отсутствие длинноцепочечных углеводов в структуре ЛГК. И напротив, более интенсивные полосы при $1515, 1460$ и $1270, 1215\text{ см}^{-1}$ в спектре ЛГК подтверждают их обогащенность ароматическими структурами.

Параметры ЭПР-спектра (таблица) ЛГК близки к таковым для ГК торфа: полное совпадение значений g -фактора, сильное насыщение сигнала СВЧ-мощностью (низкое значение параметра A/A_0) и проявление дополнительного более широкого спектра при высоких уровнях СВЧ-мощности. В то же время для спектра ЛГК характерна значительно большая ширина сигнала, что может наблюдаться для ГК низинных торфов вследствие вклада сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами азота [11]. Естественно, что в случае ЛГК исключено влияние атомов азота, о чем свидетельствует низкое значение параметра A/A_0 (см. таблицу). Объясняя данный феномен, следует учитывать, что парамагнетизм ГК обусловлен в основном «плоскостными» системами полисопряжения [12]. Вследствие более высокого содержания ароматических колец в структуре лигнина вполне логично ожидать, что размер его полисопряженных фрагментов больше, чем у ГК. Это, в свою очередь, усиливает анизотропию g -фактора, который в основном и определяет ширину сигнала ароматических систем полисопряжения. Такое объяснение согласуется с большей концентрацией парамагнитных центров (ПМЦ) в ЛГК.

Параметры ЭПР-спектров исследованных образцов

Образец	$\Delta H_{0,1 \text{ мВт}}, \text{ Гс}$	$\Delta H_{50 \text{ мВт}}, \text{ Гс}$	$g_{0,1 \text{ мВт}}$	$g_{50 \text{ мВт}}$	$I, 10^{17} \text{ см}^3/\text{г}$	A/A_0
ГЛ	5,1	4,9	2,0035	2,0036	2,8	2,35
ГЛ термолизованный	7,5	8,0	2,0046	2,0048	187	4,75
ЛГК (Н-форма)	5,3	6,0	2,0036	2,0038	9,9	1,73
ГК верхового торфа (Н-форма)	4,4	4,4	2,0036	2,0038	7,4	1,9

Примечание. $\Delta H_{0,1 \text{ мВт}}, \Delta H_{50 \text{ мВт}}$ – ширина спектра ЭПР при СВЧ-мощности 0,1 и 50 мВт; $g_{0,1 \text{ мВт}}, g_{50 \text{ мВт}}$ – g -фактор при СВЧ-мощности 0,1 и 50 мВт; I – концентрация парамагнитных центров; A/A_0 – отношение амплитуд сигналов, снятых при 50 и 0,1 мВт соответственно.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что по своему строению системы полисопряжения ЛГК близки к таковым для ГК верхового торфа, хотя отличаются существенно большими размерами систем полисопряжения.

Значение g -фактора сигнала ЭПР исходного образца ГЛ ниже по сравнению с препаратами лигнина ($2,0044 \div 2,0045$) [11], что можно объяснить разрушением эфирных мостиков между ароматическими кольцами. Данный факт свидетельствует о протекании процессов гумификации при хранении ГЛ в отвалах, т. е. его окислительной трансформации.

Как следует из данных таблицы, термохимическая обработка лигнина повышает концентрацию ПМЦ почти на два порядка при существенном уширении спектра и увеличении его g -фактора. Отметим, что, как правило, термическая обработка органического вещества, наоборот, снижает g -фактор вследствие разрушения кислородсодержащих фрагментов [13]. В нашем же случае следует учитывать присутствие NaOH, в результате чего ширина g -фактора термообработанного лигнина полностью совпадает с установленными значениями для семихиноновых (СХ) анион-радикалов [14]. Обработка препаратов ГК и их модельных аналогов водным раствором щелочи при комнатной температуре также приводит к генерации высокой концентрации СХ-радикалов. Параметры их сигнала ЭПР существенно отличаются от спектра исходного препарата, что обусловлено наличием ароматических систем полисопряжения. Уменьшение времени релаксации ПМЦ по сравнению с исходным образцом лигнина (повышение параметра A/A_0) также свидетельствует в пользу образования СХ-радикалов [15, 16]. Полученные результаты указывают на принципиальную особенность термолиза в присутствии щелочи, обеспечивающего сохранение функциональных групп.

Особенности ЭПР-спектра исследованного образца ГК – узость сигнала, сильное насыщение его СВЧ-мощностью (низкое значение величины A/A_0) – при появлении дополнительного более широкого спектра ($\Delta H \sim 15 \text{ Гс}$) при высоких уровнях СВЧ-мощности типичны для ГК верховых торфов и их модельных аналогов, не содержащих в системах полисопряжения атомов азота [11].

В процессе изучения коллоидно-химических свойств натриевых солей ЛГК (Na-ЛГК) установлено, что их водные растворы имеют более низкое по сравнению с Na-ГК поверхностное натяжение σ [17]. Это свидетельствует о преобладании в молекулярной структуре ЛГК неполярных фрагментов, которые обеспечивают высокую поверхностную активность солевым формам ЛГК.

Сравнительный анализ данных рис. 2 и рис. 3 (интенсивность поглощения в области алифатических и ароматических фрагментов ЛГК и ГК) показывает, что преобладание гидрофильных фрагментов (ионизированных функциональных групп) не снижает поверхностного натяжения водных растворов этих соединений. И напротив, при наличии в молекулярной структуре неполярных фрагментов они

начинают отторгаться из объема полярного растворителя (вода) на границу раздела «жидкость – газ», что закономерно сопровождается снижением поверхностного натяжения раствора. Однако соотношение количества полярных и неполярных фрагментов в молекулярной структуре должно быть сбалансировано, иначе растворенное соединение будет локализовано в одной из фаз, а значит, не сможет изменить свободную (поверхностную) энергию на границе раздела фаз (поверхностное натяжение раствора). Исходя из этого, можно предположить, что гидрофильный баланс молекулярных ассоциатов Na-ЛГК сдвинут в сторону фобного состояния, по-видимому, за счет меньшей плотности полярных групп в структуре ЛГК по сравнению с ГК торфа. Данный факт обусловлен способом выделения Na-ЛГК и трансформацией исходного сырья (лигнина).

Как следует из данных рис. 3, соли Na-ЛГК обладают четко выраженными поверхностно-активными свойствами и, в частности, снижают поверхностное натяжение растворов на границе раздела «жидкость – газ» до 66 мН/м. Критическая концентрация мицеллообразования Na-ЛГК соответствует их концентрации в растворе, равной 3 % мас., т. е. превышение данного значения не сопровождается дальнейшим снижением величины σ раствора (см. рис. 3).

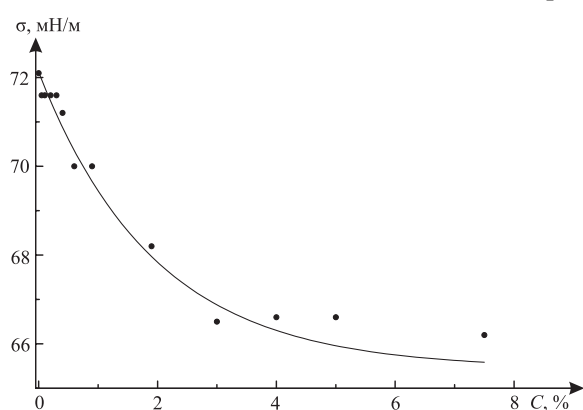


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения σ водных растворов Na-ЛГК от концентрации Na-ЛГК

Смачивание поверхности твердых тел на практике чаще всего оценивают краевым углом α между поверхностью твердого тела и касательной, проведенной к поверхности жидкости из любой точки периметра смачивания [8]. Краевой угол, или угол смачивания, отсчитывают со стороны жидкости.

Согласно данным [3], водные растворы Na-ЛГК способствуют уменьшению краевого угла смачивания полиэтилена и парафина, т. е. снижают поверхностное натяжение на границе раздела «твердое тело – жидкость».

Согласно данным [3], водные растворы Na-ЛГК способствуют уменьшению краевого угла смачивания полиэтилена и парафина, т. е. снижают поверхностное натяжение на границе раздела «твердое тело – жидкость».

На основе изложенных результатов исследований можно сделать следующие выводы:

1. Поверхностное натяжение растворов Na-ЛГК значительно ниже по сравнению с таковым для Na-ГК, что свидетельствует о преобладании в молекулярной структуре ЛГК неполярных фрагментов, обеспечивающих высокую поверхностную активность солевым формам ЛГК.

2. Методом потенциометрии показано, что продукты термохимической модификации лигнина представляют собой соединения кислотной природы, подобные ГК торфа.

3. Анализ ИК-спектров ГК и ЛГК, а также данных [18] позволяет сделать заключение о преобладании в последних ароматических фенольных структур.

4. Присутствие щелочи при термолизе ГЛ способствует сохранению его функциональных групп в продуктах термолиза (ЛГК).

5. ЭПР-спектры свидетельствуют о схожести систем полисопряжения ЛГК и ГК торфа при большем содержании их в структуре ЛГК.

6. ЛГК отличаются от классических ГК (выделенных из торфа) большими размерами «плоскостных» систем полисопряжения, что объясняет их четко выраженные пороги коагуляции.

Таким образом, при использовании ГЛ для получения ЛГК образуются продукты, близкие по своим физико-химическим свойствам ГК торфа. Благодаря наличию функциональных групп в структуре ЛГК (карбоксильных, гидроксильных и др.) их можно использовать в качестве ионообменных материалов, а также как основной компонент при разработке сорбентов ионов тяжелых металлов и других препаратов природоохранного назначения.

1. Абрамец А. М., Должич А. Р., Марцунь В. Н. и др. // Гуминовые вещества в биосфере: Тр. 2-й Междунар. конф. М., 2004. С. 145.

2. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990.

3. Качанова Е. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. біял. навук. 2005. № 5. С. 103.

4. Лиштван И. И., Капуцкий Ф. Н., Янута Ю. Г. и др. // ХТТ. 2006. № 4. С. 3.

5. Навоша Ю. Ю. // Гуминовые вещества в биосфере: Тез. докл. 3-й Всерос. конф. СПб., 2005.

6. Мытько А. А., Навоша Ю. Ю., Папков А. В. // Индикатор для ЭПР-спектроскопии. А. с. 1228001 СССР // Открытия. Изобретения. 1986. № 16. С. 179.

7. Баранова В. И., Бибик Е. Е., Кожевникова Н. М. и др. Практикум по коллоидной химии. М., 1983.

8. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987.

9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.

10. Лигнины / Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. М., 1975.
11. Лиштван И.И., Стригуцкий В.П., Бамбалов Н.Н. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 4. С. 7.
12. Дударчик В.М., Прохоров С.Г., Смычник Т.П. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 47. № 3. С. 78.
13. Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М., 1971.
14. Prabhananda V.S. // J. Chem. Phys. 1983. Т. 79. № 12. С. 5752.
15. Лيوгонький Б.И., Стригуцкий В.П., Алексанян Р.З. и др. // Докл. АН БССР. 1981. Т. 25. № 9. С. 825.
16. Навоша Ю.Ю., Стригуцкий В.П., Лيوгонький Б.И. // ХТТ. 1982. № 2. С. 24.
17. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Абрамец А.М. и др. // Гуминовые вещества в биосфере: Тр. 2-й Международ. конф. М., 2004. С. 96.
18. Янута Ю.Г. Получение и регулирование свойств сорбционных материалов на основе гуминовых веществ торфа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Мн., 2006.

Поступила в редакцию 03.11.11.

Иван Иванович Лиштван – академик НАН Беларуси, доктор технических наук, главный научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Федор Николаевич Капуцкий – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, заведующий отделом НИИФХП БГУ.

Александр Макарович Абрамец – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Юрий Григорьевич Янута – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Галина Степановна Мониц – научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Виктор Петрович Стригуцкий – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института природопользования НАН Беларуси.

Наталья Сергеевна Глухова – стажер младшего научного сотрудника Института природопользования НАН Беларуси.

Вера Николаевна Алейникова – стажер младшего научного сотрудника Института природопользования НАН Беларуси.