

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.61+544.77.03+665.7.032.54

ФОРМИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КОЛЛОИДОВ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ pH СРЕДЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. Е. В. Линкевич^{а,*}, Н. В. Юдина^а, А. В. Савельева^а

^аРоссийская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, 634055, Томск, Россия

*e-mail: maltseva2@gmail.com

Поступила в редакцию 26.04.2019 г.

После доработки 02.09.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Изучено влияние механохимической модификации гуминовых кислот на поверхностно-активные и кислотнo-основные свойства. Установлена зависимость поверхностной активности ГК от структурных изменений, концентрации и pH среды. Показано, что в щелочной среде ассоциаты гуминовых кислот характеризуются минимальным средним радиусом частиц, возрастанием диссоциации кислотных групп и поверхностной активности на границе газ–жидкость. Нейтральная и кислая среда способствует агрегации и увеличению размера макромолекул гуминовых кислот.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, модификация, поверхностная активность, агрегация

DOI: 10.31857/S0044453720040093

Одним из важнейших представителей природных органических коллоидов являются гуминовые кислоты (ГК), которые представляют собой высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты с нерегулярным строением. Макромолекулы ГК в различной концентрации обладают комплексобразующими, адсорбционными, солюбилизирующими и детоксицирующими свойствами, выполняя роль природного фильтра в окружающей среде. В зависимости от степени зрелости органических коллоидов структура ГК становится более преобразованной, что оказывает существенное влияние на коллоидно-химические свойства вещества в природе [1, 2].

ГК являются природными поверхностно активными веществами (ПАВ) амфифильного характера за счет наличия гидрофобных фрагментов и функциональных групп различной природы, диссоциирующих в определенном диапазоне pH и взаимодействующих с различными токсичными веществами. В работах авторов [3–9] показано, что способность ГК и их фракций связывать токсичные вещества (пестициды, ПАУ, тяжелые металлы) обусловлена структурными особенностями природных коллоидов. Изучение поверхностно-активных свойств макромолекул позволяет определить концентрационный диапазон активности ГК в отношении токсичных веществ. Рядом авторов установлена зависимость поверхностной активности, сорбционных и солюбилизирующих свойств ГК от концентрации, pH вод-

ной среды, диссоциации кислых групп, природы противоиона [10–14].

Ввиду сложности состава макромолекул, их стохастического характера важной задачей является установление взаимосвязи поверхностно активных свойств ГК с их структурой и агрегатным состоянием.

Для решения этой задачи требуется структурная модификация макромолекулы и оценка гидрофобно-гидрофильного баланса молекулярного ансамбля. Один из способов подобной модификации структуры природного коллоида ГК является метод механоактивации твердых каустобиолитов. Ранее было установлено, что механоактивация твердых каустобиолитов приводит к изменению структурных параметров выделенных ГК и повышает их эффективность при взаимодействии с экотоксикантами и тяжелыми металлами [15–17].

В данной работе представлены результаты оценки агрегации и мицеллообразования ГК в водных растворах в зависимости от их физико-химических свойств в различных диапазонах pH, что позволит определить механизм межмолекулярного взаимодействия природного коллоида с токсичными веществами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись ГК, выделенные из твердых каустобиолитов (окисленного ГК1 и бурого углей ГК2), химический состав ко-

Таблица 1. Техническая характеристика углей

Объект	W_t^α	A^d	Элементный состав, %				
			C	H	N	S	O
ГК1	16.8	16.7	69.1	9.0	2.2	0.3	19.4
ГК2	6.7	29.9	80.9	6.7	2.0	0.5	10.6

Обозначения: W_t^α – влажность, A^d – зольность.

торых и условия механохимической модификации приведены в работе [18] (табл. 1).

Образцы углей предварительно измельчались в дезинтеграторе Nossen 8255 до размера частиц 1–3 мм (частота вращения измельчающих частей 3000 оборотов/мин.). Механоактивацию проводили в мельнице планетарного типа в следующем режиме: частота вращения барабанов – 1820 об./мин⁻¹ и центробежное ускорение – 600 м/с². Мелющими телами являлись шары диаметром 8–10 мм. Масса шаров при загрузке одного барабана 0.2–0.5 кг, навеска образца 15–20 г, время механоактивации каустобиолитов составляло 2 минуты.

Количество кислородсодержащих функциональных групп (E , моль/л) в составе ГК определяли потенциометрическим методом. Расчет констант и степеней диссоциации проводили согласно уравнению Гендерсона–Гассельбаха [4]:

$$pK_d = pH + n \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

Методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе Photocor Complex проводили изучение агрегации макромолекул ГК в растворе 0.1 н. КОН при действии осадителя HCl 0.05 н., температуре 25°C и pH 12.0, 8.0, 6.0, 4 [19]. Метод основан на определении коэффициента диффузии коллоидных частиц в результате измерения спектрального состава рассеянного света. Концентрация ГК составляла 0.1 г/л.

Измерение поверхностного натяжения осуществляли на автоматическом тензиометре KRUS K 20 “EasyDyne” методом отрыва кольца Дю Нуи при температуре 24°C, pH 12.0, 7.0, 4.0. Точность измерения поверхностного натяжения для растворов составляет 0.08%. Количество измерений – 10. Ионную силу поддерживали добавлением 2 М раствора KCl.

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) определяли по точке перегиба кривой $\sigma = f(\lg C)$ [13]. Стандартную энергию Гиббса процесса мицеллообразования ΔG_m^0 , отнесенную к одному молю функциональной группы, рассчитывали по формуле: $\Delta G_m^0 = RT \ln C_{\text{ККМ}}$, где $C_{\text{ККМ}}$ – концентрация функциональных групп в точке ККМ. Определение констант адсорбционного равновесия (K_a , л/г) рассчитывали на основании

полученных изотерм мономолекулярной адсорбции образцов ГК [2, 20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гуминовые кислоты в водных растворах могут существовать в различной форме – отдельные макромолекулы, агрегаты, надмолекулярные структуры и мицеллы [21, 22]. Большую роль оказывает происхождение ГК, состав и содержание функциональных групп, которые определяются степенью зрелости органических коллоидов и формируют уникальные физико-химические свойства.

Количество кислородсодержащих функциональных групп и изменение их диссоциации после модификации макромолекул ГК указывает на усиление или ослабление кислотно-основных свойств в различных диапазонах pH (рис. 1, табл. 2).

В щелочной среде (рис. 1а) все кислородсодержащие функциональные группы (–AgOH, –AgCOOH, –C_nCOOH) находятся в ионизированном состоянии и придают отрицательный заряд макромолекулам ГК. В результате отталкивания одноименных зарядов структура ГК приобретает линейный характер, макромолекулы более развернуты. В данном диапазоне pH диссоциируют слабые фенольные гидроксилы [4]. Механохимическая модификация структуры ГК обеспечивает повышение константы диссоциации К_d фенольных групп и смещает диссоциацию в слабо щелочную область для обоих образцов ГК1МА и ГК2МА (рис. 1а).

В диапазоне pH 6.0–9.0 в ионизированном состоянии находятся два типа функциональных групп – AgCOOH–, –C_nCOOH. Макромолекулы ГК характеризуются снижением отрицательного заряда, пространственное расположение более компактное. Многие авторы, основываясь на методе электрофореза, отмечают, что ближе к нейтральному диапазону макромолекулы ГК способны уменьшать суммарный заряд до нуля в результате электростатических взаимодействий [23–25]. В данном диапазоне значений pH также отмечается смещение диссоциации функциональных групп ГК1МА и ГК2МА в более кислую область, усиливая их кислотные свойства (рис. 1б).

В кислой среде диссоциируют самые сильные кислотные группы –C_nCOOH макромолекул ГК. С понижением pH макромолекулы ГК характеризуются более свернутой структурой, сильнее проявляя амфифильные свойства природных поверхностно-активных веществ. В работе [24] автор указывает, что в данном диапазоне возрастает гидрофобность макромолекул ГК. При этом ионизированные группы находятся на поверхности формирующихся агрегатов и направлены в воду.

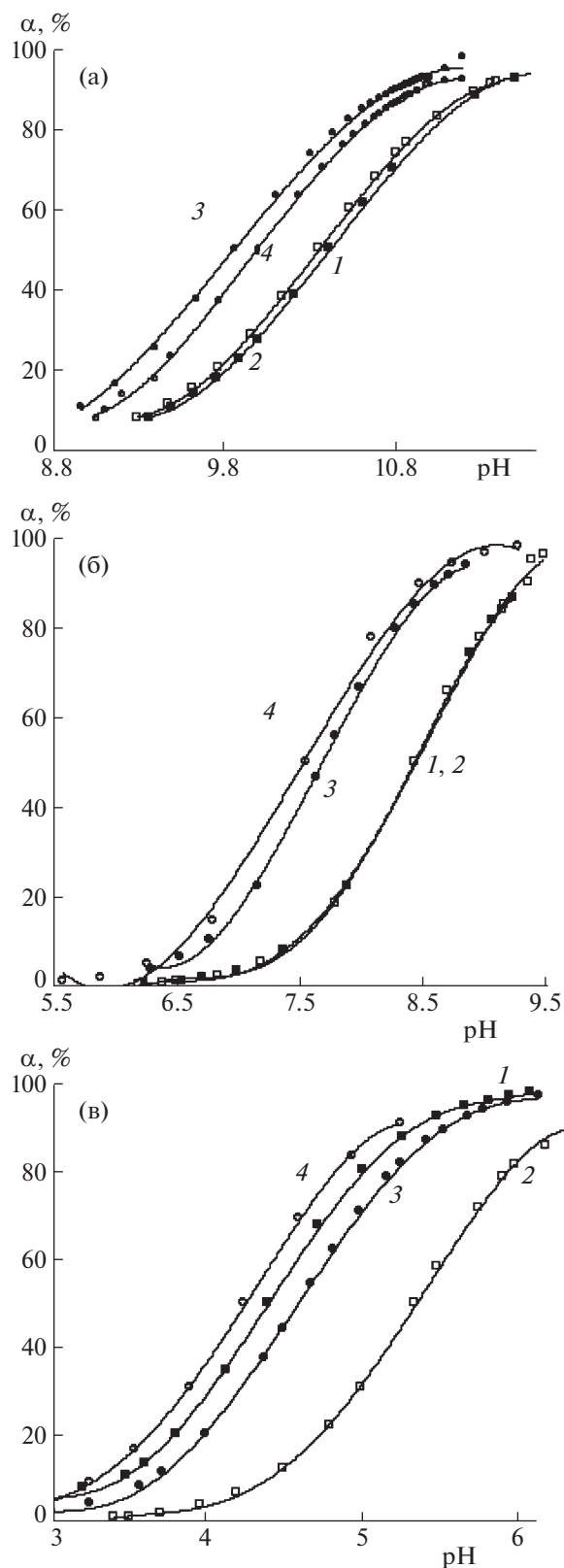


Рис. 1. Диссоциация функциональных групп гуминовых кислот в диапазоне pH 9.0–12.0 (а), pH 6.0–9.0 (б), pH 3.0–6.0 (в): 1 – GK1, 2 – GK2, 3 – GK1MA, 4 – GK2MA.

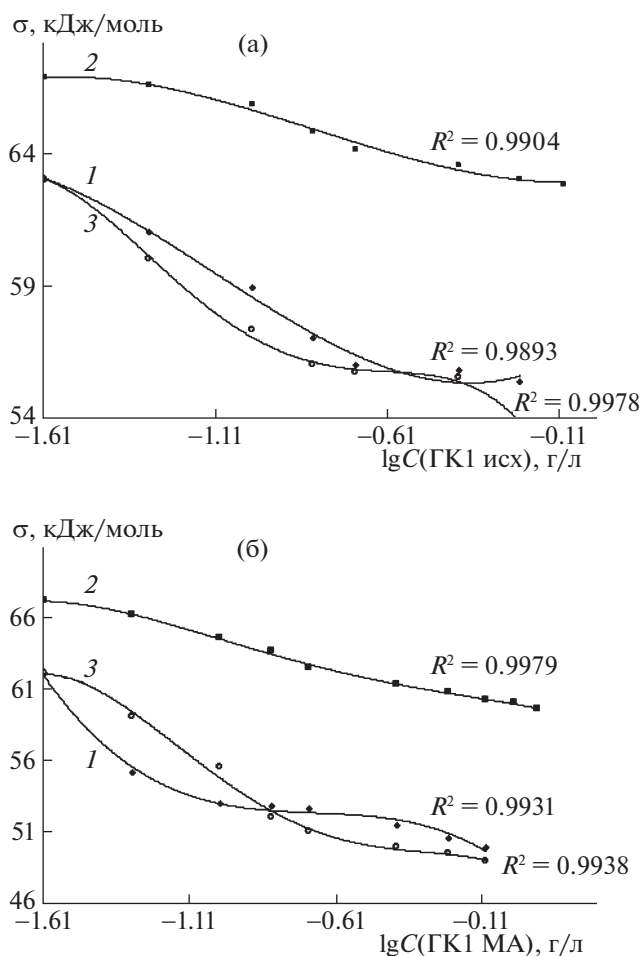


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов GK1 (а) и GK1MA (б) в зависимости от pH: 1 – pH 12.0, 2 – pH 7.0, 3 – pH 4.0.

На рис. 1 в показано, что диссоциация функциональных групп GK1 и GK2 различается только в кислой среде: более сильными кислотными свойствами обладает GK1. После механоактивации каустобиолитов K_d понижается только для образца GK2 (табл. 2).

На рис. 2 и 3 представлены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ГК, выделенных из исходных и модифицированных каустобиолитов. Наиболее высокой поверхностной активностью обладают ГК при pH 12.0 и 4.0. Водные растворы всех образцов ГК при pH 7.0 характеризуются слабыми поверхностно-активными свойствами.

Снижение поверхностной активности и значительное увеличение значений ККМ (табл. 2) во всех образцах при pH 7 согласуется с работами [24, 25] и позволяет сделать заключение о достижении заряда нейтрализации макромолекулами ГК в водных растворах.

Таблица 2. Содержание функциональных групп и константы адсорбционного равновесия на границе газ-жидкость в зависимости от рН растворов ГК

Образец	рН	$E \times 10^3$, моль/г	pK_d	ККМ, г/л	$C_{\text{ккм}} \times 10^3$, моль/л	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	K_a , л/г
ГК1	12	17.0 ± 0.3	10.4	0.2	3.4	14.13	30.8
	7	7.9 ± 0.2	8.4	0.5	3.95	13.76	6.6
	4	1.6 ± 0.1	4.4	0.15	0.24	20.72	57.3
ГК2	12	18.7 ± 0.2	10.3	0.17	3.18	14.29	45.1
	7	9.3 ± 0.1	8.4	0.6	5.58	12.89	19.8
	4	3.1 ± 0.1	5.3	0.15	0.47	19.08	48.0
ГК1 МА	12	19 ± 0.3	9.8	0.17	3.23	14.26	39.7
	7	8.5 ± 0.2	7.7	0.8	6.8	12.41	39.5
	4	2.4 ± 0.1	4.6	0.4	0.96	17.27	56.0
ГК2 МА	12	17.9 ± 0.3	10.0	0.15	2.69	14.72	57.0
	7	9.2 ± 0.1	7.6	1.2	11.04	11.2	5.7
	4	3.1 ± 0.1	4.2	0.2	0.62	18.36	52.6

В щелочных растворах модифицированных образцов ГК отмечается снижение значения ККМ по сравнению с исходными ГК, что соответствует кислотно-основным свойствам (рис. 1, табл. 2). В нейтральной среде ККМ возрастает в 1.5 раза для растворов ГК1МА и в 2 раза для ГК2МА по сравнению с исходными образцами. При рН 4.0 ККМ повышается в 2.5 раза в растворах ГК1МА и в 1.3 раза – в растворах ГК2МА.

Согласно [11, 13], существуют определенные факторы, оказывающие влияние на изменение ККМ водных растворов ПАВ: строение молекул, рН, добавки, температура. В ранее проведенных исследованиях структурно-группового состава ГК1 и ГК2 по данным молекулярно-массового распределения и ЯМР C^{13} -спектроскопии установлено, что модификация углей способствует снижению средних молекулярных масс ГК, увеличению функциональных групп, укорачиванию углеводородных цепочек (деалкилирование) и снижению доли ароматического атома углерода [18]. Такое преобразование макромолекул обеспечивает повышение ККМ в водных растворах с понижением рН.

В результате математической обработки полученных изотерм адсорбции ГК с учетом функциональных групп, участвующих в формировании ККМ рассчитана стандартная энергия Гиббса процесса мицеллообразования ΔG° , отнесенная к одному молю функциональной группы (табл. 2). Уменьшение величины ΔG° для растворов с рН 4.0 указывает на тенденцию к более легкому формированию мицелл. Таким образом, водные растворы ГК быстрее и легче формируют мицеллярные структуры в кислой среде.

Рассчитанная константа адсорбционного равновесия K_a изотерм мономолекулярной адсорбции образцов принимает наибольшие значения для ГК при рН 12.0 и 4.0, что указывает на их более высокую поверхностную активность.

Агрегацию макромолекул ГК в водных растворах исследовали при рН 12.0, 8.0, 6.0, 4.0. Значения рН были выбраны с учетом диссоциации основных кислородсодержащих функциональных групп. В растворе при концентрации ГК 0.1 г/л и рН 12.0 обнаружены частицы, средний радиус которых составляет 100–150 нм и не изменяется в течение 180 мин (рис. 4). Понижение рН среды введением определенного количества электролита с противоионами (0.05 н НСl) оказывает значительное влияние на процесс агрегации молекул ГК. При рН 8.0 наблюдается увеличение среднего радиуса частиц до 1920 нм, рН 6.0 – до 2000 нм, а подкисление до рН 4.0 приводит к возрастанию радиуса частиц до 2600 нм за время агрегации 26 мин (табл. 2). Зависимость времени агрегации от среднего размера частиц описывается степенным уравнением с высокой достоверностью аппроксимации при рН 4–8. Таким образом, можно предположить, что процесс агрегации ГК при данных условиях соответствует режиму диффузионно-лимитированной агрегации и описывается уравнением Смолуховского:

$$R = R_0 \left(1 + \frac{t}{\tau_D} \right)^{\frac{1}{d_f}}$$

где d_f – фрактальная размерность; R_0 – характерный начальный размер; τ_D – характерное время диффузии. Величина d_f находится в диапазоне $1 \leq d_f \leq 3$ [26].

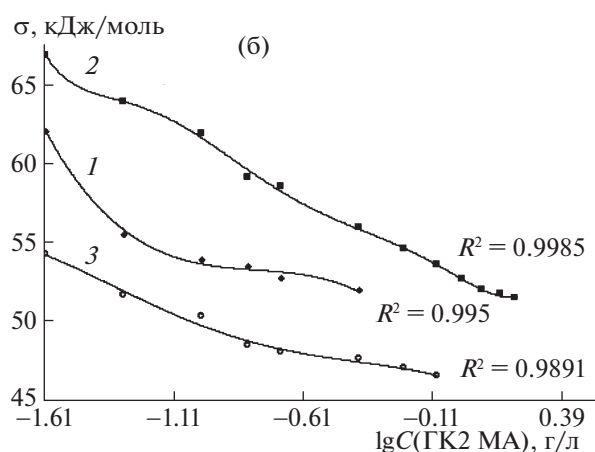
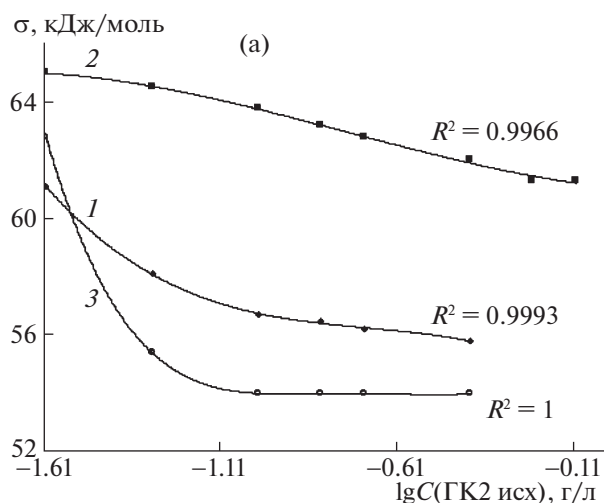


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ГК2 (а) и ГК2МА (б) в зависимости от рН: 1 – рН 12.0, 2 – рН 7.0, 3 – рН 4.0.

Агрегация молекул ГК в растворе ограничивается только диффузией дисперсных частиц. При снижении рН среды частицы стремятся уменьшить свою поверхностную энергию. Каждое их столкновение приводит к их коагуляции. При этом средний размер частиц растет пропорционально времени и, соответственно, скорость их агрегации постоянна.

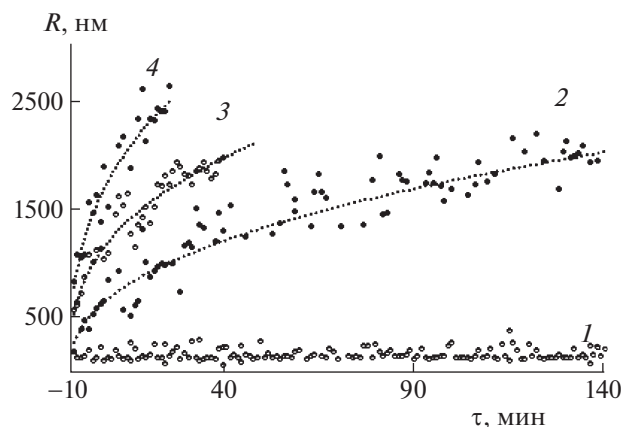


Рис. 4. Изменение размера частиц макромолекул ГК во времени в водном растворе в зависимости от рН среды: 1 – рН 12.0, 2 – рН 8.0, 3 – рН 6.0, 4 – рН 4.0.

По результатам табл. 3 видно, что с понижением рН раствора наблюдается снижение времени агрегации и времени диффузии, что указывает на возрастание скорости агрегации в ряду $\text{pH } 8 < \text{pH } 6 < \text{pH } 4$. Этот процесс сопровождается снижением дисперсности и площади удельной поверхности частиц. Таким образом, при переходе системы от рН 12 до рН 4 снижение растворимости ГК приводит к уменьшению концентрации молекул в поверхностном слое.

В заключение следует отметить, что в щелочной среде гуминовые кислоты образуют ассоциаты с минимальным средним радиусом частиц, характеризуются возрастанием диссоциации кислотных групп и поверхностной активности на границе газ–жидкость. Следовательно, в данных условиях взаимодействие макромолекул ГК с органическими и неорганическими загрязняющими веществами будет определяться физико-химическими свойствами и строением ГК.

При переходе к нейтральной среде (рН 6–8) возрастает радиус частиц и уменьшается площадь удельной поверхности. Процесс агрегирования макромолекул ГК осуществляется под действием ван-дер-ваальсовых сил и электростатических взаимодействий, приобретая нейтральный заряд

Таблица 3. Параметры агрегации ГК из раствора в зависимости от рН

рН	Уравнение	τ_{agr} , мин	τ_{D} , мин	$D_{\text{нач}}/D_{\text{конеч}}$	$S_{\text{уд.нач}}/S_{\text{уд.конеч}}$
12	—	140	—	6.7	30.0
8	$Y = 258.6x^{0.41}, R = 0.90$	140	3.0×10^{-7}	5.0/0.52	17.0/1.5
6	$Y = 521.6x^{0.36}, R = 0.92$	40	7.8×10^{-8}	1.7/0.50	5.0/1.5
4	$Y = 761.7x^{0.49}, R = 0.92$	26	2.3×10^{-8}	1.2/0.38	3.6/1.1

Обозначения: τ_{agr} – время агрегации; τ_{D} – время диффузии; R – коэффициент корреляции.

в результате адсорбции противоионов электролита. Это приводит к резкому снижению поверхностной активности макромолекул ГК.

Повышение концентрации противоионов при рН 4 вызывает протонирование карбоксильных групп, способствует агрегации и увеличению размера макромолекул ГК, более быстрому заполнению поверхностного слоя и формированию частоты Ленгмюра. В кислой среде за счет фактора гидрофобности макромолекулы ГК проявляют поверхностную активность при взаимодействии с биоцидами различной природы.

Механохимическая модификация структуры ГК усиливает диссоциацию кислых групп во всем диапазоне значений рН, повышает поверхностную активность ГК.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН. Номер государственной регистрации АААА-А17-117030310198-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dmitrieva E., Efimova E., Siundiukova K. et al.* // Environmental Chem. Lett. 2015. V. 13. P. 197.
2. *Gamboa C., Olea A.F.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 278. P. 241.
3. *Nakashima K., Makia M., Ishikawa F. et al.* // Spectrochimica Acta Part A. 2007. V. 67. P. 930.
4. *Mal'tseva E.V., Filatov D.A., Yudina N.V. et al.* // Solid fuel chemistry. 2011. V. 45. P. 62.
5. *Mal'tseva E.V., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N. et al.* // J. Phys. Chem. 2011. V. 85. P. 1558.
6. *Perminova I.V., Grechishcheva N. Yu., Kovalevskii D.V. et al.* // J. Environ Sci. Tech. 2001. V. 35. P. 3841.
7. *Wang H.B., Zhang Y.J.* // J. Environ Sci. Health A. Tox. Hazard Subst. Environ Eng. 2014. V. 49. P. 78.
8. *Plaza C., Brunetti G., Senesi N. et al.* // Anal. Bioanal. Chem. 2007. V. 386. P. 2133.
9. *Hernandez D., Plaza C., Senesi N. et al.* // Environ. Pollut. 2006. V. 143. P. 212.
10. *Baigorri R., Fuentes M., Gonzalez-Gaitano G. et al.* // Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 302. P. 301.
11. *Avena M.J., Wilkinson K.J.* // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 5100.
12. *Jones M.N., Bryan N.D.* // Advances in Colloid and Interface Science. 1998. V. 78. № 1. P. 1.
13. *Terashima M., Fukushima M., Tanaka S.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 247. P. 77.
14. *Tarasevich Y.I., Tryfonova M.Y., Dolenko S.A. et al.* // Adsorpt. Sci. Technol. 2016. V. 34. P. 125.
15. *Tchaikovskaya O.N., Nechaev L.V., Yudina N.V. et al.* // Luminescence. 2016. V. 31. № 5. P. 1098.
16. *Ivanov A.A., Yudina N.V., Savel'eva A.V.* // Solid Fuel Chem. 2015. V. 49. № 2. P. 123.
17. *Mal'tseva E.V., Yudina N.V., Shekhovtsova N.S. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 7. P. 1273.
18. *Mal'tseva E.V., Nechaev L.V., Yudina N.V. et al.* // Solid Fuel Chem. 2017. № 1. P. 3
19. *Mal'tseva E.V., Gorshkov A.M., Chekantseva L.V. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. P. 1370.
20. *Klavins M., Purmalis O.* // Proceeding of the Latvian academy of the sciences. Section B. 2013. V. 67. № 6. P. 493.
21. *Тарасевич Ю.И., Доленко С.А., Трифонова М.Ю. и др.* // Коллоидн. журн. 2013. Т. 75. № 2. С. 230.
22. *Piccolo A., Nardi S., Concheri G.* // Soil Biology and Biochemistry. 1992. V. 24. P. 373.
23. *El-Bayaa A.A., Al-Amir Asmaa* // Al-Azhar Bulletin of Scie. – Basic Science Sector. (ABSB). 2017. V. 28. № 3. P. 17.
24. *Hakim A., Kobayashi M.* // Colloids and Surfaces A. 2018. V. 540. P. 1.
25. *Rodriguez Valadez F.J., Ramirez Coutino V.A., Torres L.G. et al.* // Rev. Int. Contam. Ambie. 2013. V. 29 № 3. P. 191.
26. *Klucakova M.* // Frontiers in Chemistry. 2018. V. 6. P. 235.