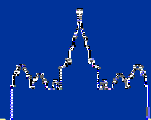


# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРОБЛЕМЫ ДЕТОКСИКАЦИИ «ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ»

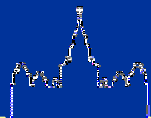
**И.В. Перминова**

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

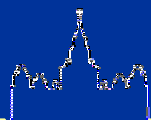
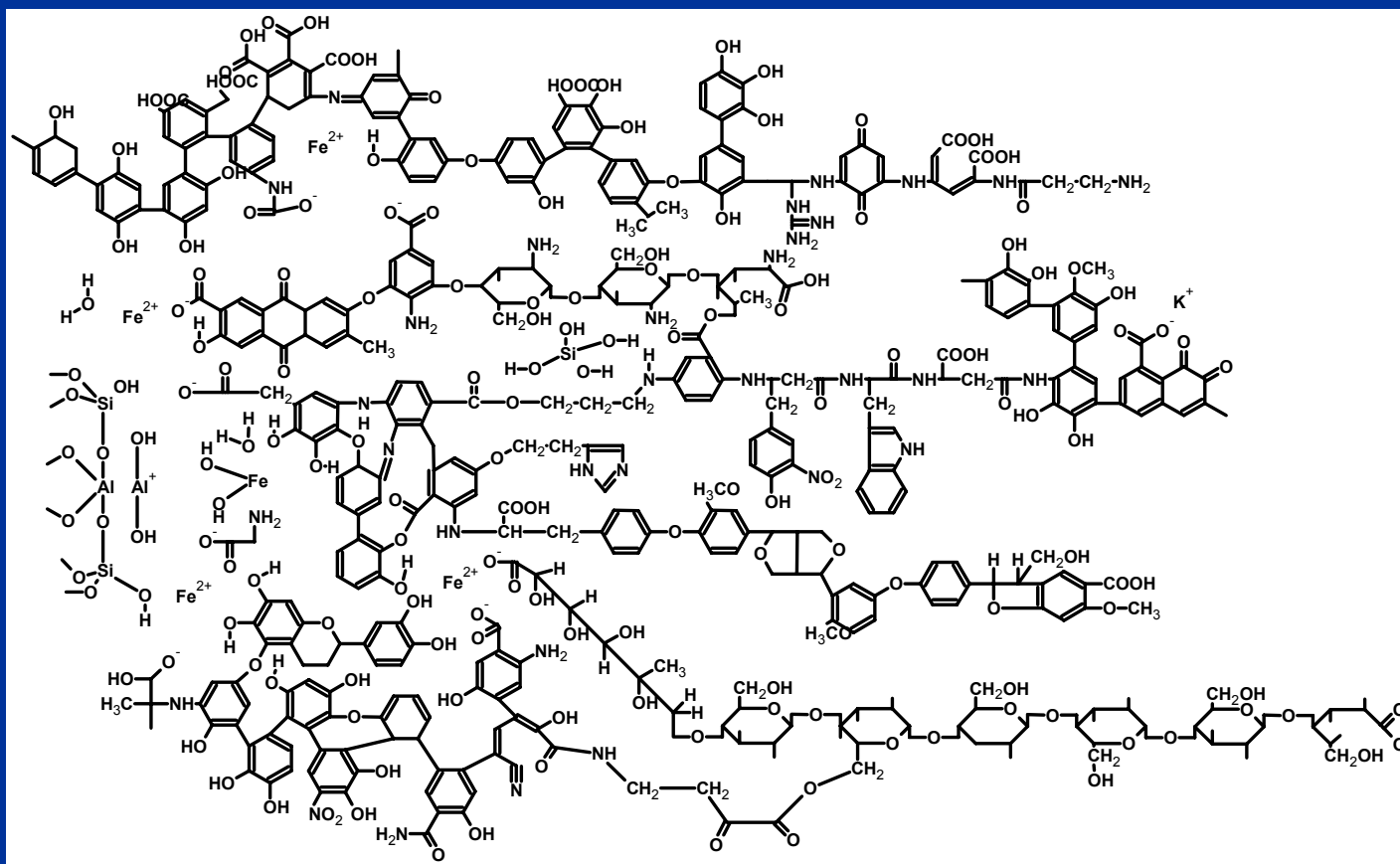


# Содержание

- Реакционная способность ГВ в контексте их использования для рекультивации загрязненных сред
- Концептуальная модель получения гуминовых производных с заданными свойствами
- Экспериментальные результаты
- Заключение и перспективы будущих исследований

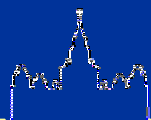


# СТРУКТУРА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ (Kleinhempel, 1970)

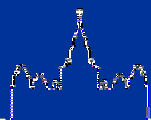


# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

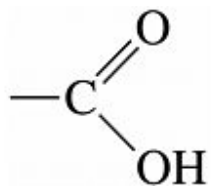
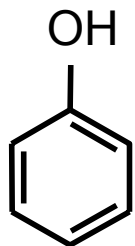
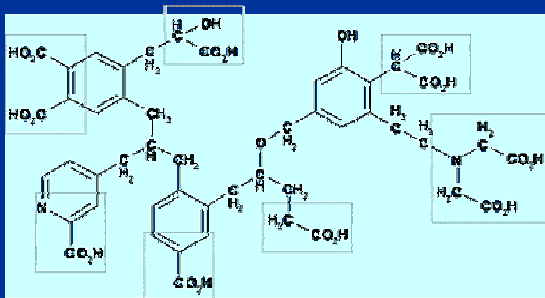
Структурная группа	Тип взаимодействия
<b>COOH</b> →	<b>ионный обмен</b>
<b>C<sub>Ar</sub>-OH</b> →	<b>комплексообразование</b>
<b>&gt;C=O</b> →	<b>окисление-восстановление</b>
 →	<b>донорно-акцепторные и</b>
<b>-CH<sub>n</sub></b> →	<b>гидрофобные взаимодействия</b>



# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭКОТОКСИКАНТАМИ



# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С МЕТАЛЛАМИ



Щелочные *s*-металлы  
Na, K, Li и  $\text{NH}_4^+$

Щелочно-земельные  
*p*-металлы  
Ca, Mg, Ba, Sr, Al

Переходные  
*d*, *f*-металлы  
Fe, Cu, Pb, Co, Ni, Zn,  
Pu, Np

Ионный  
обмен

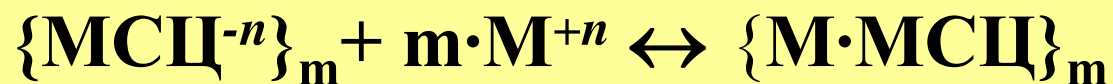
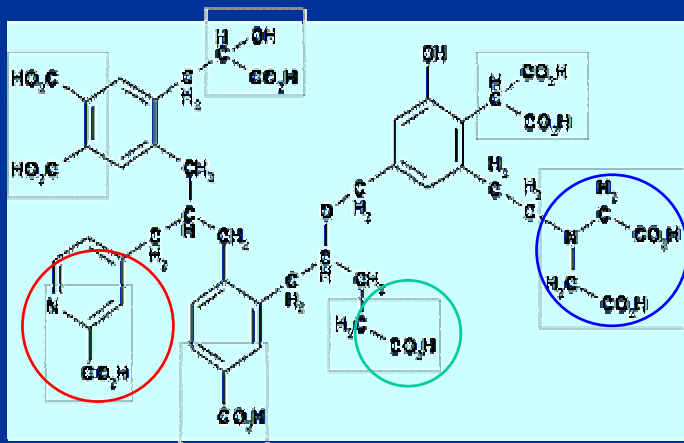
Растворимые  
соли

Нерастворимые  
соли

Комплексо-  
образование

Растворимые и  
нерастворимые  
комплексы

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МЕТАЛЛАМИ



**МСЦ - металл-связывающий центр:**  
комбинация молекулярных фрагментов,  
способных связать один атом металла

**Комплексующая способность  
*S* (ммоль/г):**

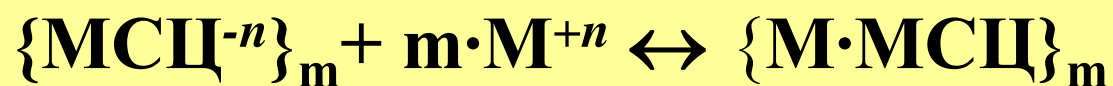
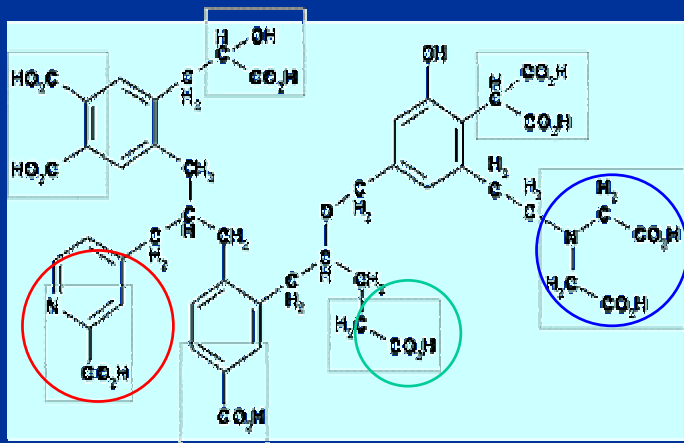
максимальное количество металла,  
которое может связаться  
с МСЦ гуминовых макромолекул.  
Степень заполнения МСЦ ( $\theta$ )  $\sim 1$

**Константа устойчивости  
*K* (л/моль):**

$$K = \frac{[M \cdot MBC]}{[M] \cdot [MBC]}$$

где  $[M]$ ,  $[MBC]$ ,  $[M \cdot MBC]$  –  
равновесные концентрации, М

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МЕТАЛЛАМИ



**МБЦ - металл-связывающий центр:**  
комбинация молекулярных фрагментов,  
способных связать один атом металла

**Комплексующая способность  
 $C$  (ммоль/г):**

максимальное количество металла,  
которое может связаться  
с МБЦ гуминовых макромолекул.  
Степень заполнения МБЦ ( $\theta$ )  $\sim 1$

**Константа устойчивости  
 $K$  (л/моль):**

$$K = \frac{[M \cdot MBC]}{[M] \cdot [MBC]}$$

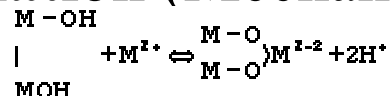
где  $[M]$ ,  $[MBC]$ ,  $[M \cdot MBC]$  –  
равновесные концентрации, М



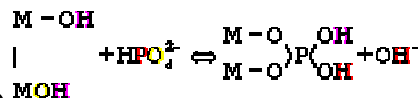
# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С МЕТАЛЛАМИ

Surface Sorption by Solids and Colloids

## 1. Complexation (Mechanism) of metal ion

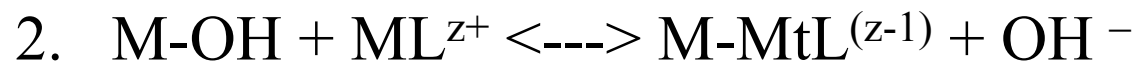
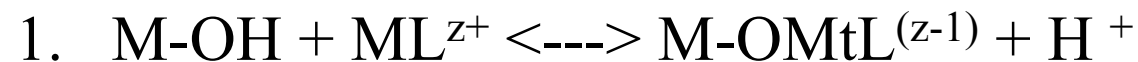


## 2. Surface displacement of hydroxides



These are specifically favored by hydrated metals (where  $\text{ML}^{Z+}$  chelate); such as we have discussed.  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_x^{+2}$ ;  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})^{x+2}$ ;  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})^{x+2}$

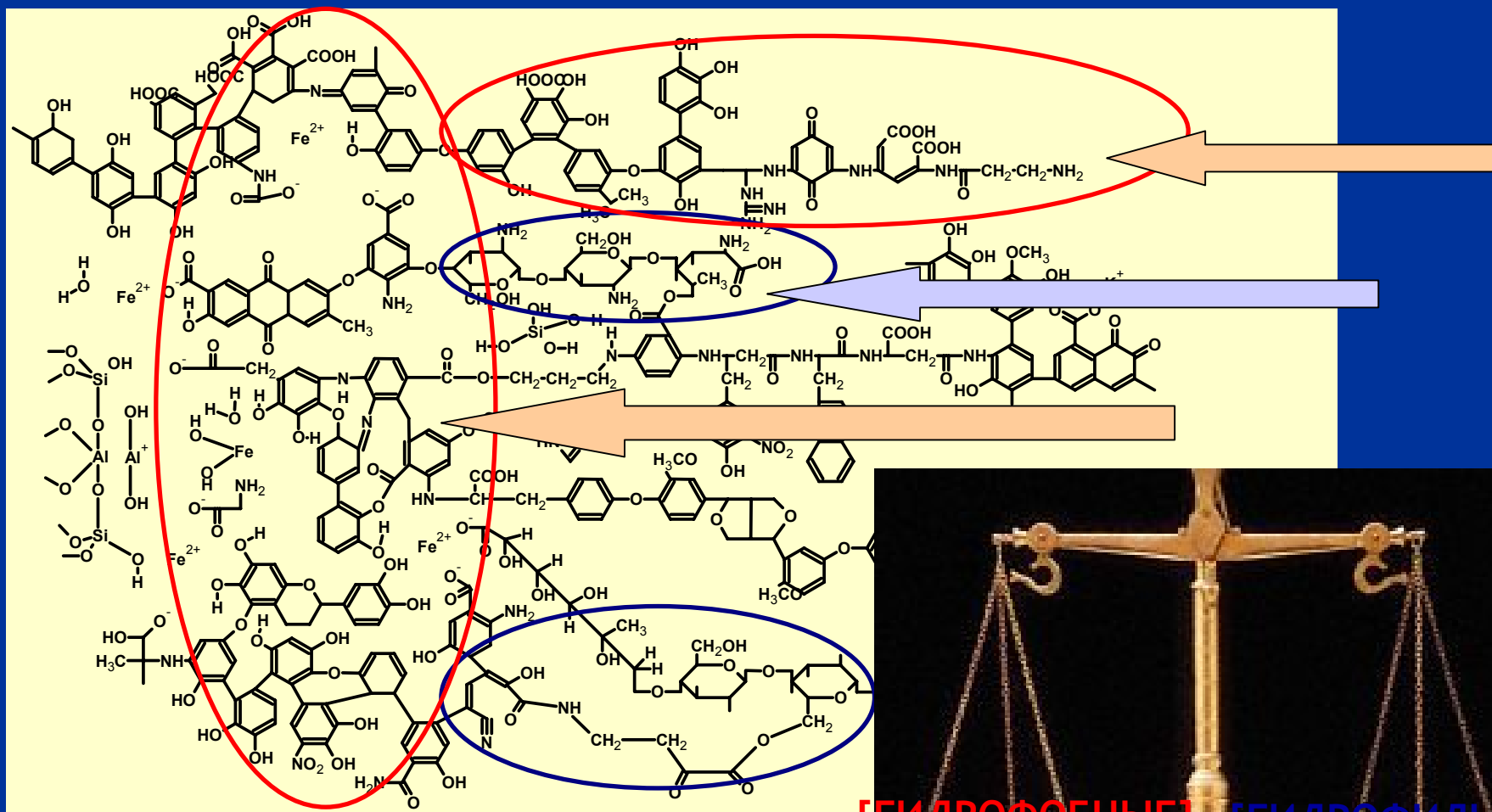
Displacement of either 1.  $\text{H}^+$  or 2.  $\text{OH}^-$



*Ref. Surface Complexation Modeling - Hydrous Ferric Oxide, David Dzombak and Francois Morel, John Wiley & Sons, Inc., NY, NY, pgs. 104-105, 192, 1990. pg. 1-41 overview*



# БИФИЛЬНАЯ ПРИРОДА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

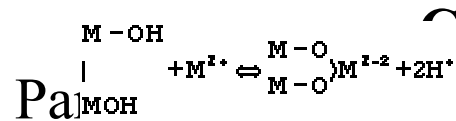


[ГИДРОФОБНЫЕ] [ГИДРОФИЛЬНЫЕ]



# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С МЕТАЛЛАМИ

Surface Sorption by Solids and Colloids



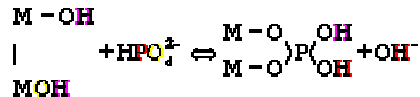
Colloids and Colloidal Particles

0.0001 micrometers ( $\mu\text{m}$ ) Generally classified as

Hydrophilic

Hydrophobic

Associated



Hydrophilic generally made up of proteins, polymers humic acids, etc.

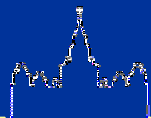
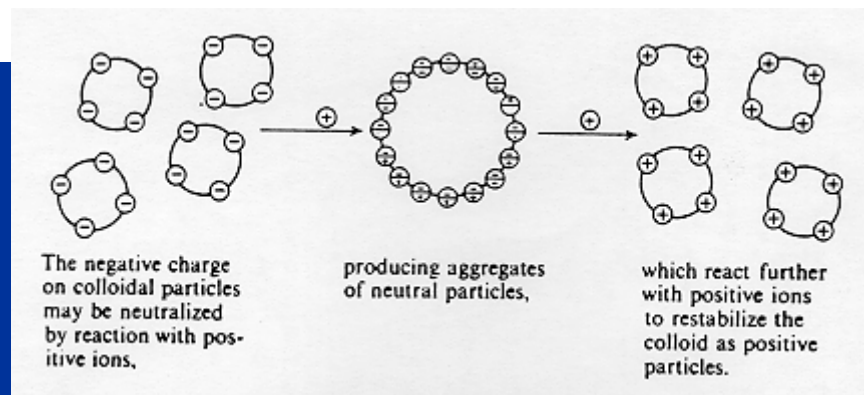
Having great affinity for water

Hydrophobic clay, soil and other charged particles that have an active **electrically charged double layer** and are settled by the addition of salt to neutralize the charge. They do not settle or agglomerate naturally without a change in the water conditions.

Associated colloids are made up of self assembling particles such as lipids and soaps with a **hydrophobic portion and a hydrophilic portion**. They self assemble into **micelles** in water.

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С МЕТАЛЛАМИ

**Flocculation involves formation of bridges of chemical bonds forming flocs which are bridges between colloidal particles. Polyelectrolytes such are bridged by metal ions on the surface of the colloid and aggregation is achieved. These polyanions are polyvinyl alcohols, polyacrylamide, polyethylene imine, polyacrylate etc.**



# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С

## Organic Compound Adsorption

Organic compounds are also adsorbed

Like dissolves like is the rule of thumb.

Non-polar organics are adsorbed by non-polar sediment components

Polar organics are adsorbed by more polar groups

Usually attributed to:

van der Waals forces

induced dipole interactions

hydrogen bonding

charge transfer complexation, and

hydrophobic interactions

Example:

2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid)

The Freundlich isotherm

$$X = K C^n$$

Where:

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С

## Organic Compound Adsorption

Organic compounds are also adsorbed

Like dissolves like is the rule of thumb.

Non-polar organics are adsorbed by non-polar sediment components

Polar organics are adsorbed by more polar groups

Usually attributed to:

van der Waals forces

induced dipole interactions

hydrogen bonding

charge transfer complexation, and

hydrophobic interactions

Example:

2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid)

The Freundlich isotherm

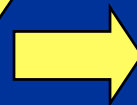
$$X = K C^n$$

Where:

# СВЯЗЫВАНИЕ ЭКОТОКСИКАНТОВ

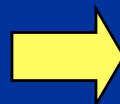
**ГВ + ЭТ** ↔ **ГВ·ЭТ**  
ТОКСИЧЕН                      НЕТОКСИЧЕН

уменьшение  
свободно-  
растворенной  
фракции ЭТ

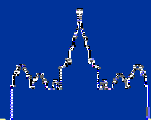


уменьшение  
бионакопления  
и токсичности

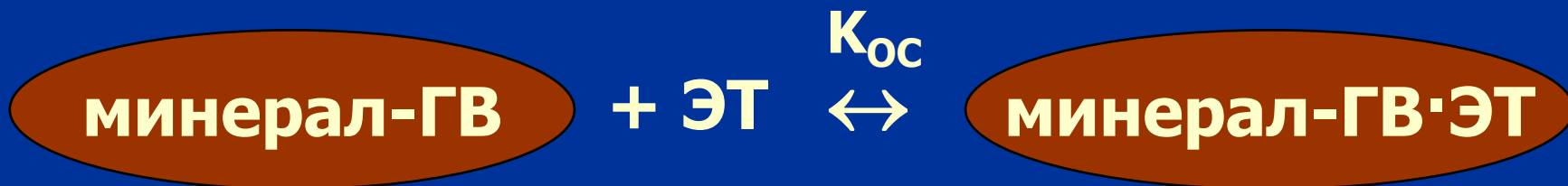
**Функция:**  
комплексоны  
детоксиканты



**Технология:**  
биорекультивация  
фиторекультивация

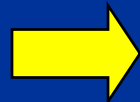


# МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТ И ГВ

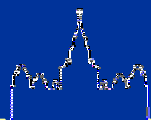


**иммобилизация  
растворенного ЭТ**

**Функция**  
сорбенты;  
реакционные  
материалы



**Технология:**  
проницаемые  
реакционные барьеры

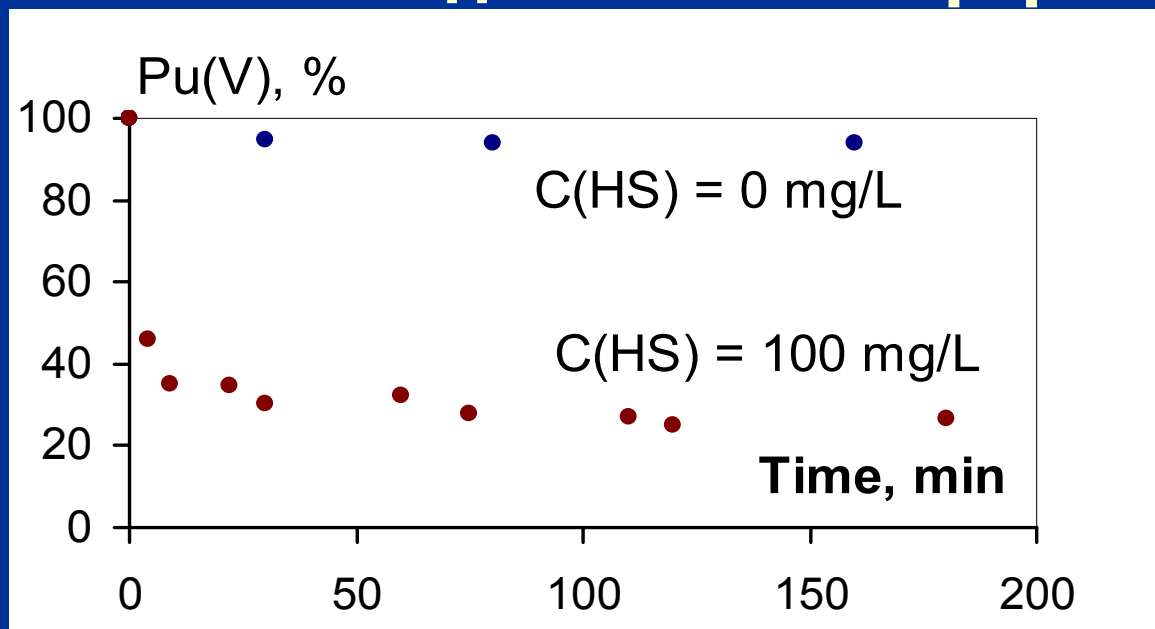




# РЕДОКС-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГВ-ЭТ



Высоко окисленные соединения: оксоформы актинидов



**Функция**

восстанавливающие  
агенты



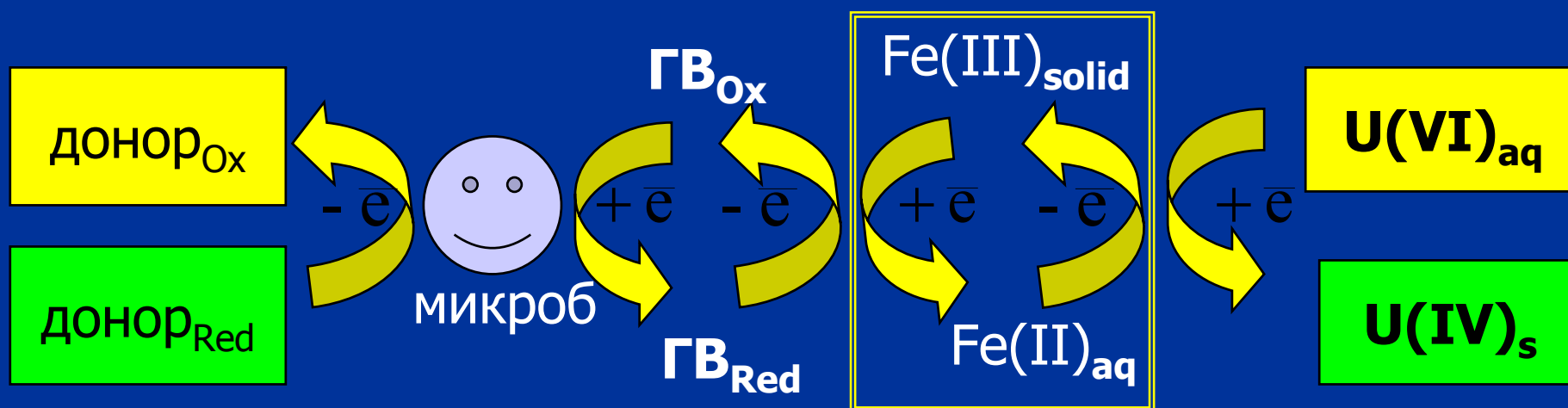
**Технология**

реакционные барьеры

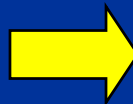


# ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ БИОДЕГРАДАЦИЯ

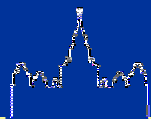
Металлы в высших степенях окисления:



**Функция**  
переносчики  
электронов

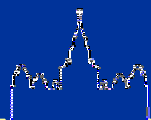


**Технология**  
биорекультивация



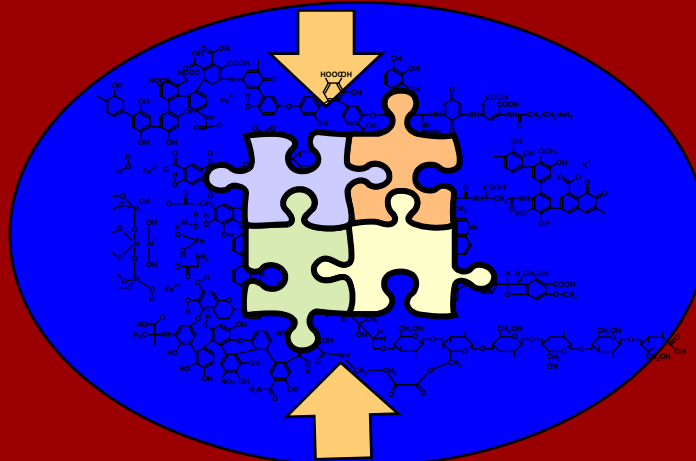
# ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГВ

- Нестехиометричность элементного состава
- Нерегулярность строения
- Полидисперсность молекулярных масс
- Гетерогенность структурных единиц



# КОНЦЕПЦИЯ ДИЗАЙНА ГУМИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

**УМЕНЬШЕНИЕ  
СТРУКТУРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ**

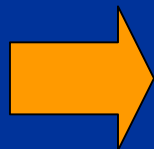


**УМЕНЬШЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ  
КОНТРОЛЬ РАЗМЕРА**



# ПОДХОДЫ К РЕАЛИЗАЦИИ КОНЦЕПЦИИ

Химическая  
модификация



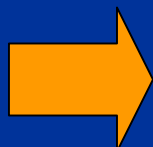
**Дериватизация**  
функциональных групп

**Сополикоденсация**  
с требуемыми мономерами



**Усиление существующих или придание новых  
структурных характеристик гуминовому каркасу**

Сшивки

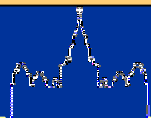


**Формальдегидная**  
поликонденсация

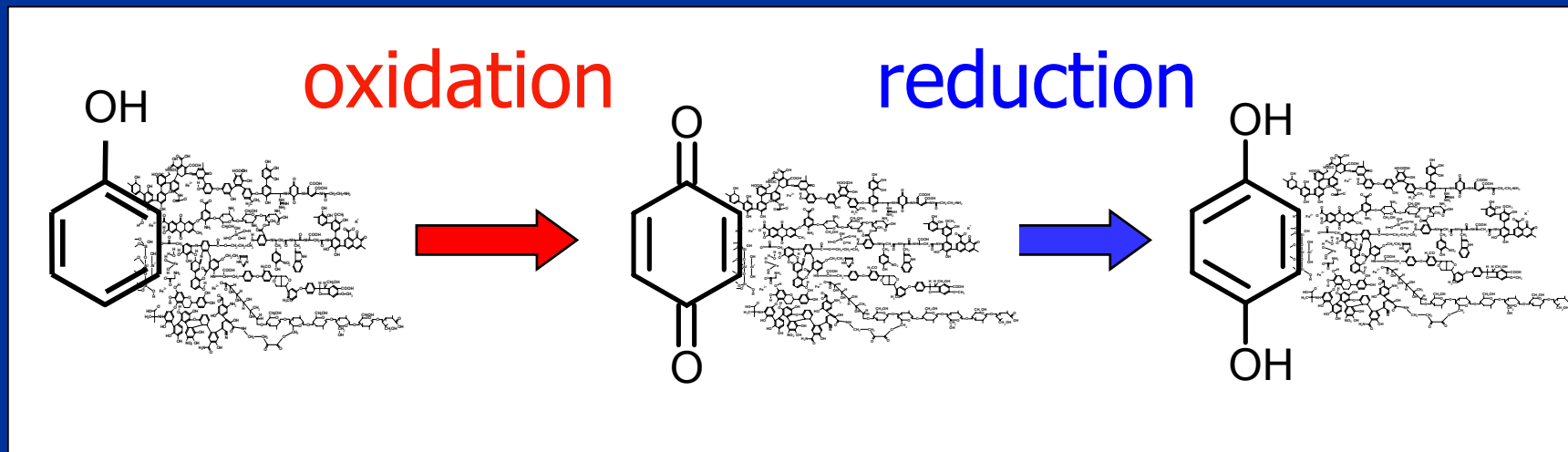
Введение и раскрытие  
**эпоксидных циклов**



**Контроль молекулярного размера и растворимости ГВ**



# УСИЛЕНИЕ РЕДОКС-АКТИВНОСТИ ГВ: ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ХИНОНЫ



## Oxidants

**Fremy's salt** -  $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{NO}$   
**Fenton reagent** -  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$   
**Elbs reagent** -  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$



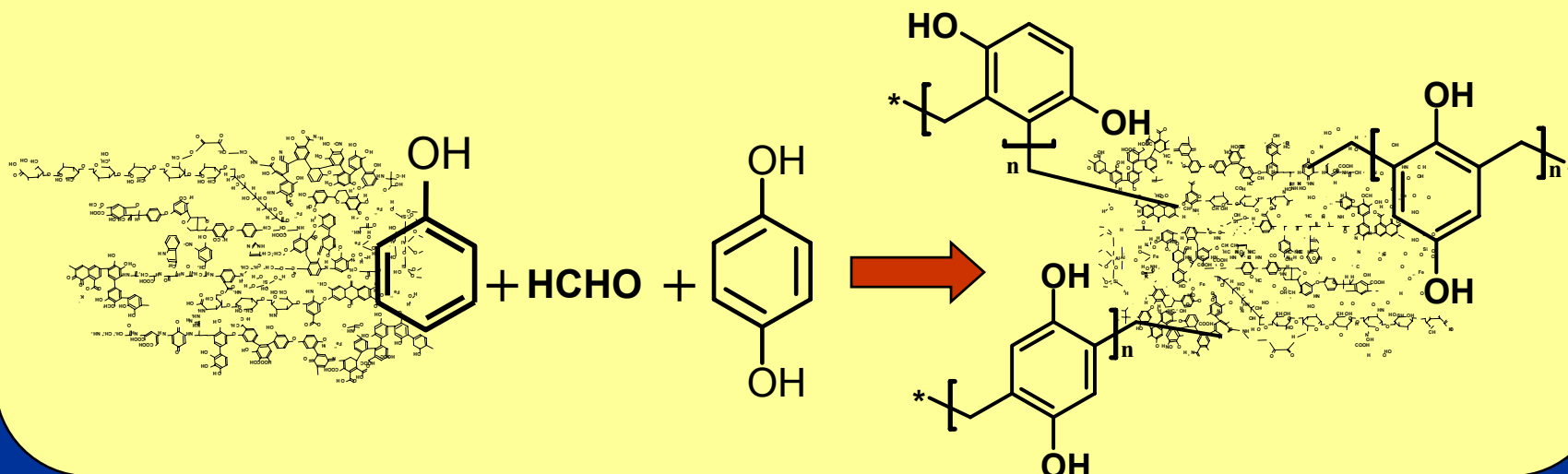
## Reductants

**$\text{Na}_2\text{SO}_3$**   
 **$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$**



# ВВЕДЕНИЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ХИНОИДНЫХ ФРАГМЕНТОВ

## Фенолформальдегидная поликонденсация

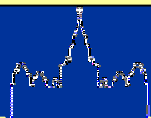


Условия реакции (конденсация по новолачному типу)

Исходные ГВ - ГК леонардита (Powhumus)

Отношение ГК:HQ - 1g:100 mg; 1g:250 mg; 1g:500 mg

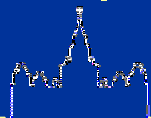
Отношение ГК:CH<sub>2</sub>O - 1g:4mmol; pH 5.5; T= 60 °C



# СПИСОК ПРОИЗВОДНЫХ

Препарат	Описание
CHP	HA of leonardite
OFr	CHP oxidized with Frmy's salt
RFr	OFr reduced with $\text{Na}_2\text{SO}_3$
OEl	CHP oxidized with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
REl	OEl reduced with $\text{Na}_2\text{SO}_3$
OFe	CHP oxidized with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
RFe	OFe reduced with $\text{Na}_2\text{SO}_3$
HQ100	CHP:HQ co-polymer 1g:100mg
HQ250	CHP:HQ co-polymer 1g:250mg
HQ500	CHP:HQ co-polymer 1g:500mg
PC100	CHP:PC co-polymer 1g:100mg
PC250	CHP:PC co-polymer 1g:250mg
PC500	CHP:PC co-polymer 1g:500mg
BQ100	CHP:BQ co-polymer 1g:100mg
BQ250	CHP:BQ co-polymer 1g:250mg
BQ500	CHP:BQ co-polymer 1g:500mg

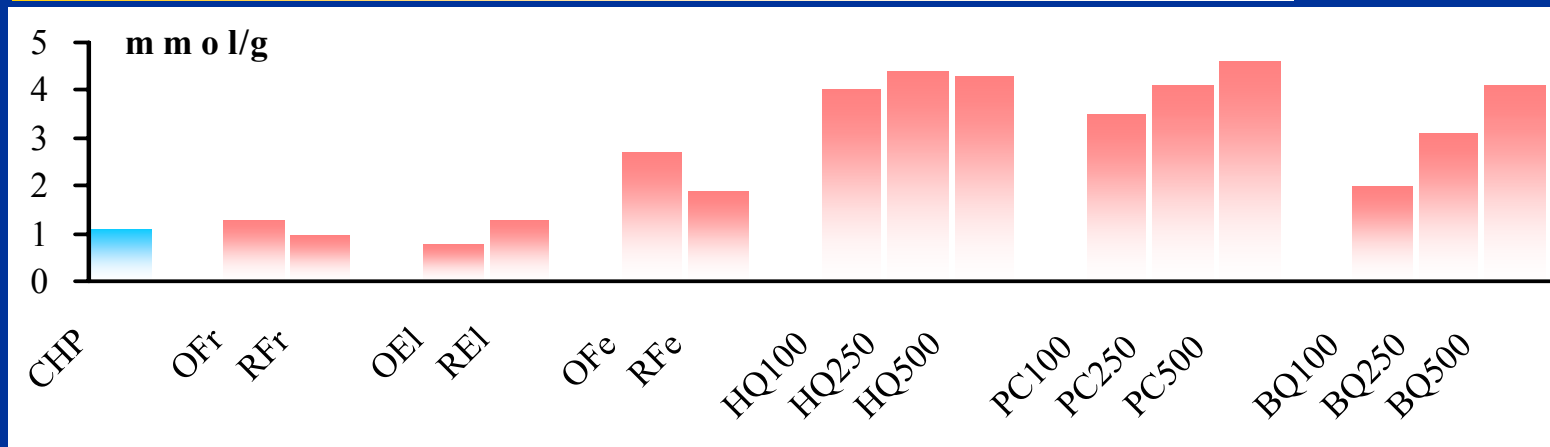
HQ - гидрохинон; PC – пирокатехин; BQ- p-бензохинон



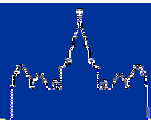
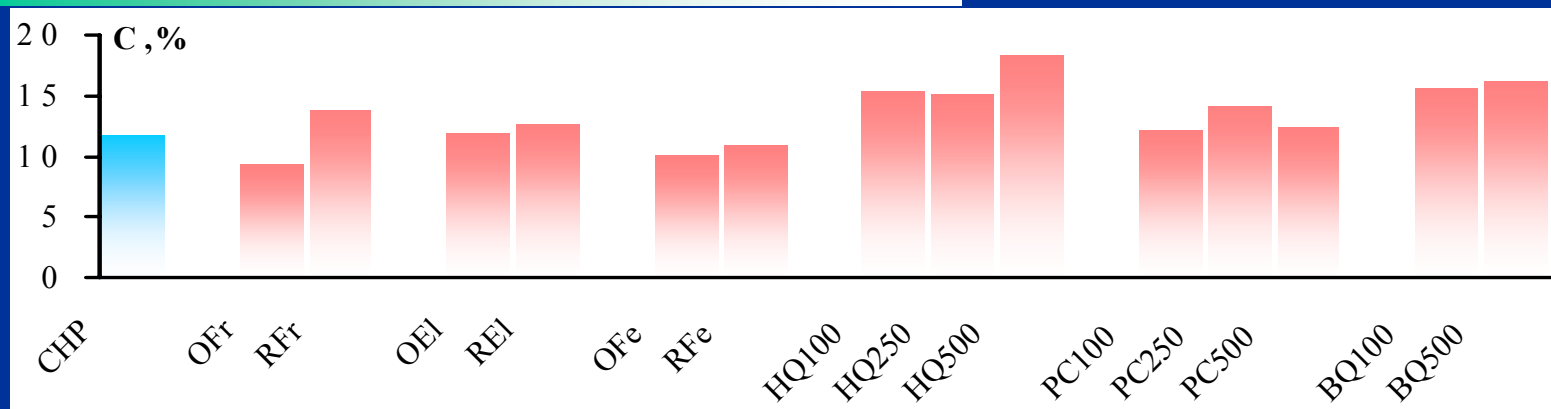


# ОЦЕНКА СТЕПЕНИ МОДИФИКАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ

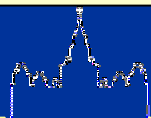
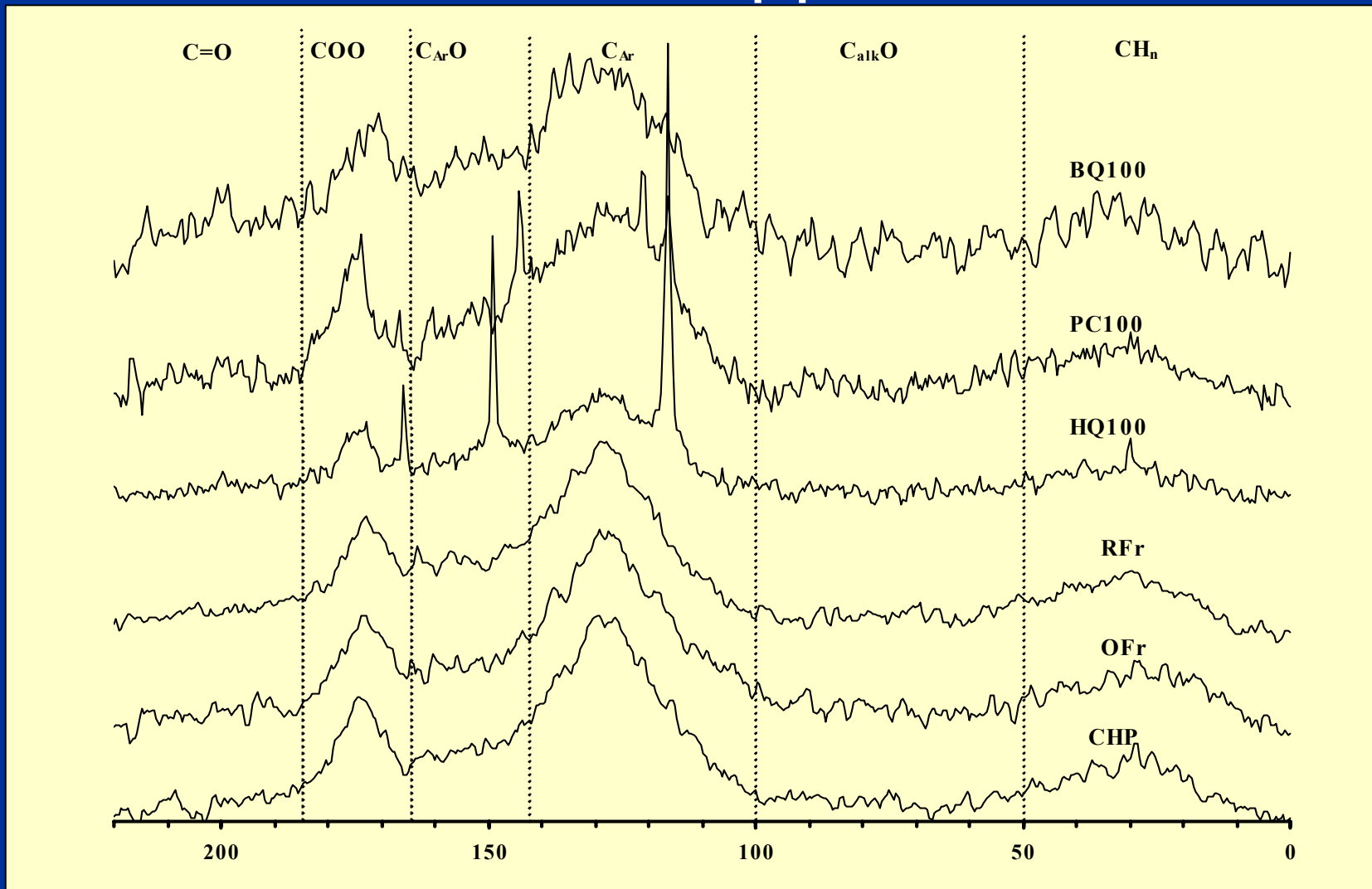
## Содержание ArOH (титриметрические данные)



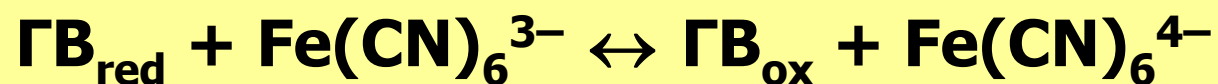
## Содержание ArO (данные $^{13}\text{C}$ ЯМР)



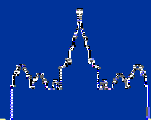
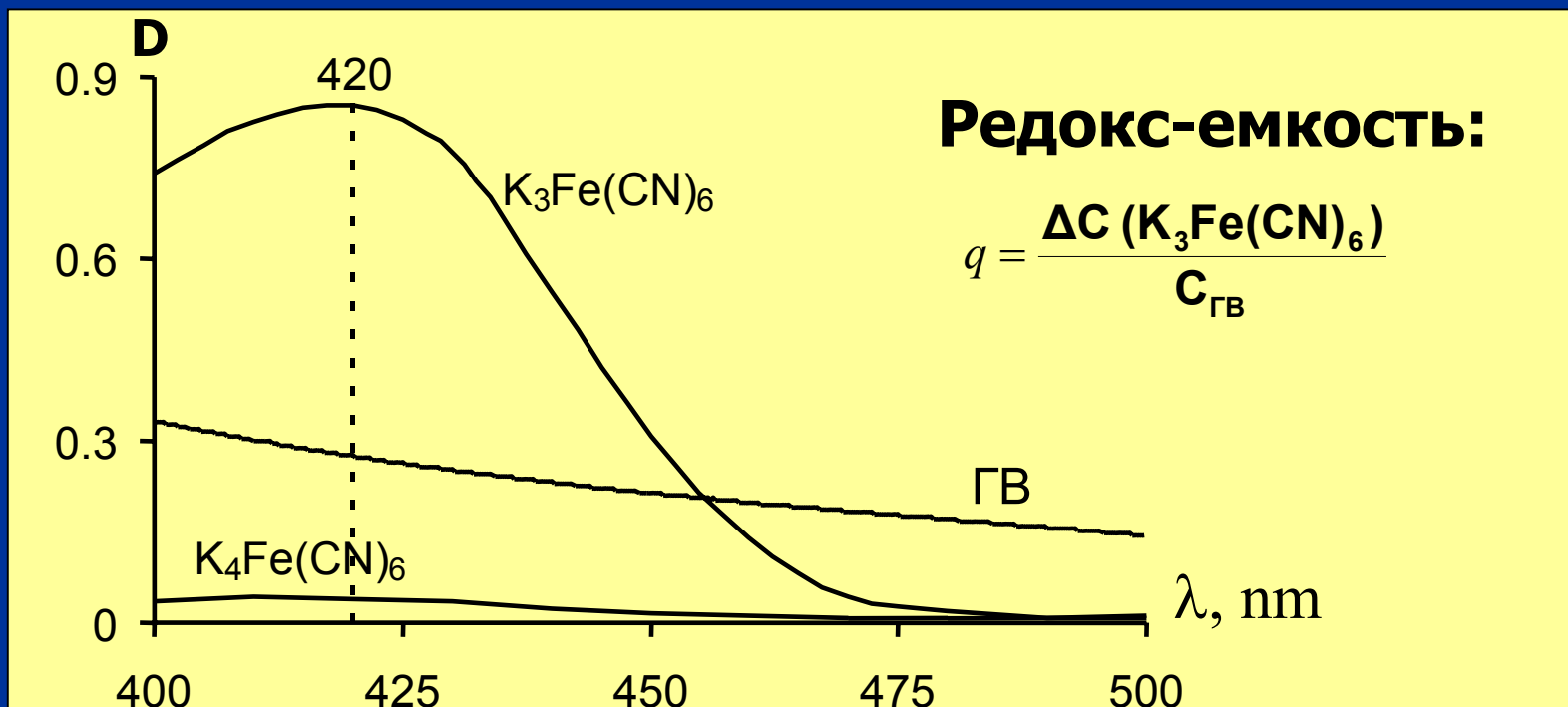
# $^{13}\text{C}$ ЯМР СПЕКТРЫ ГУМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ



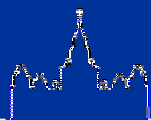
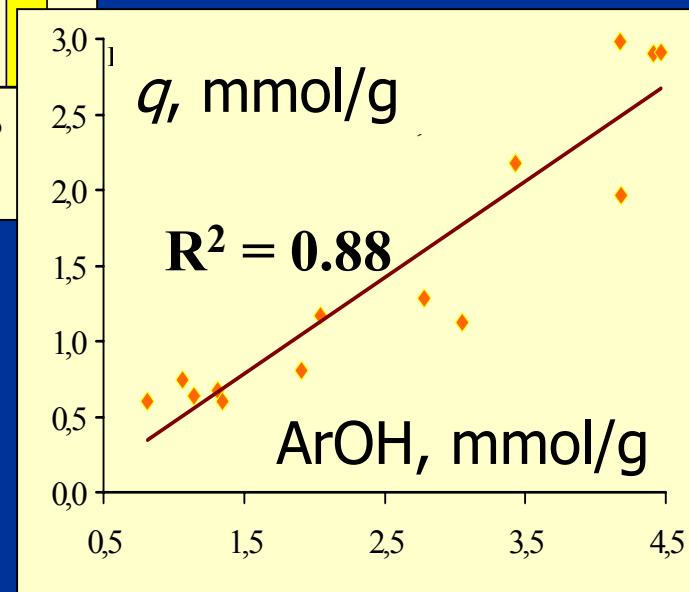
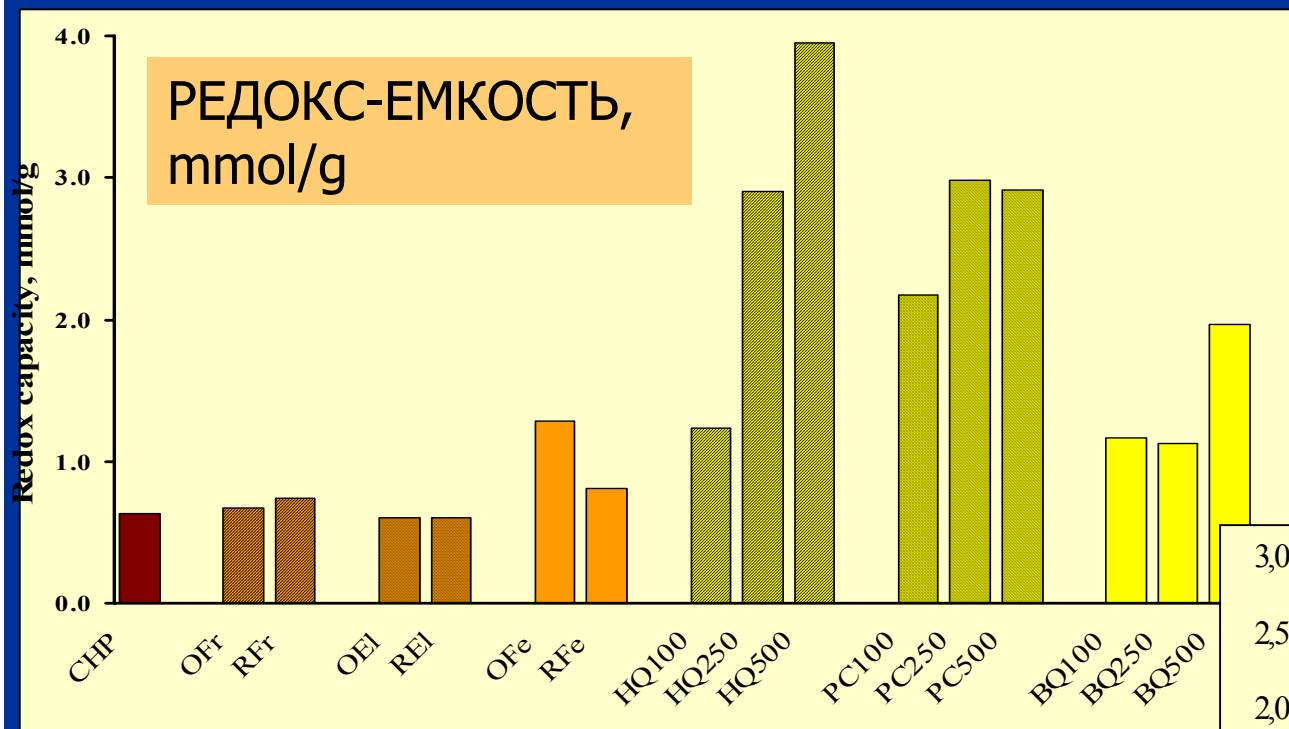
# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДОКС-ЕМКОСТИ ГУМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ



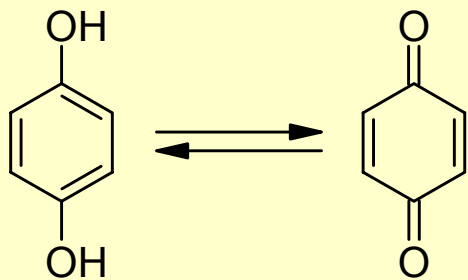
$$E^{\circ} (\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,543 \text{ V}$$



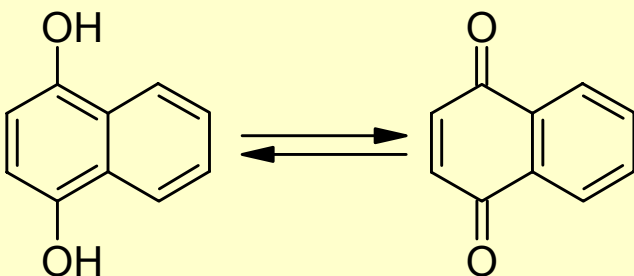
# РЕДОКС-ЕМКОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ И ЗАВИСИМОСТЬ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО»



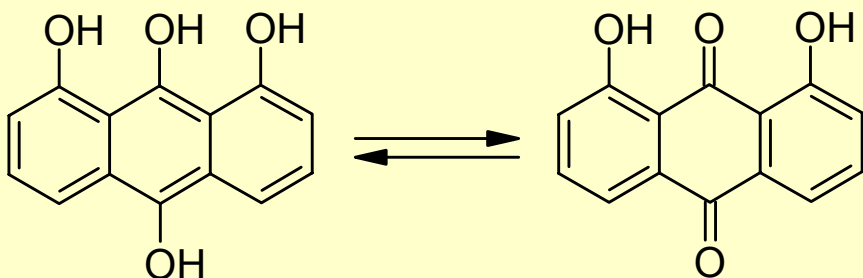
# ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОДНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ



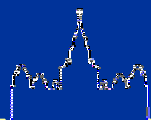
$$E^{\circ} = 700 \text{ мВ}$$



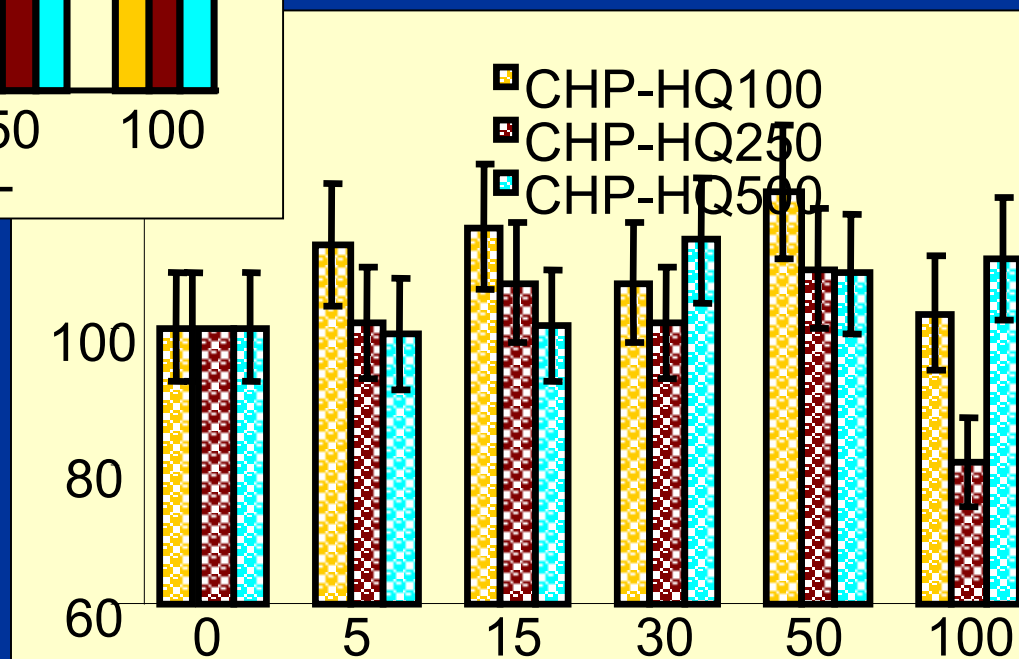
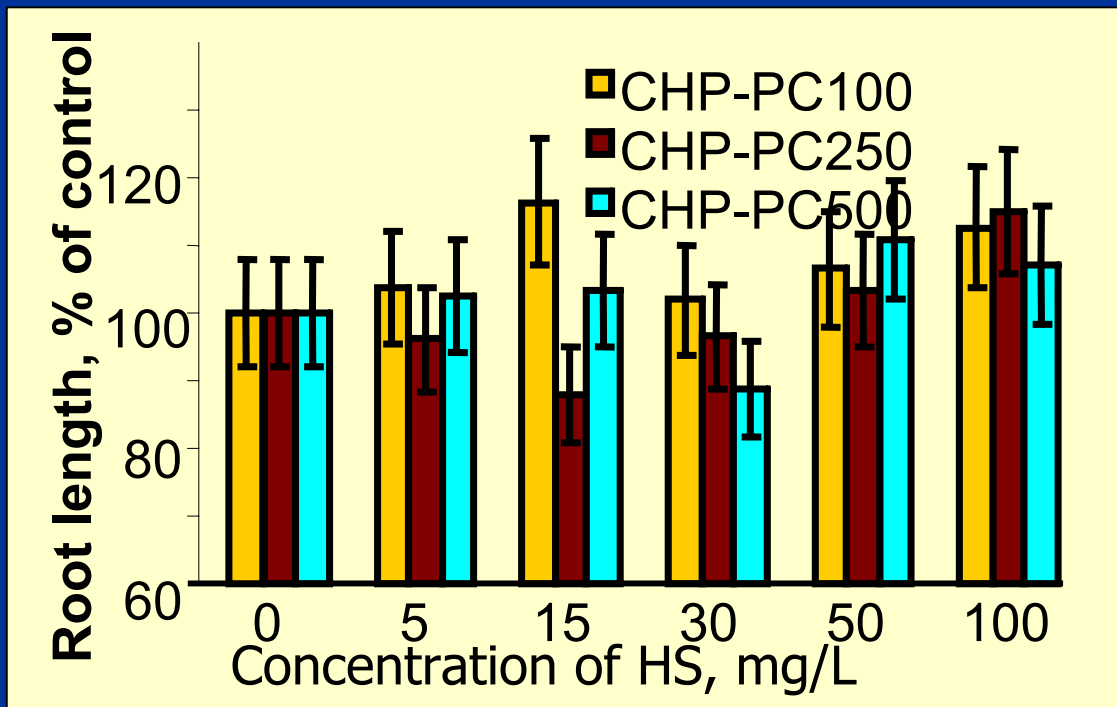
$$E^{\circ} = 470 \text{ мВ}$$



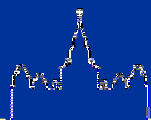
$$E^{\circ} \sim 130-400 \text{ мВ}$$



# ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ

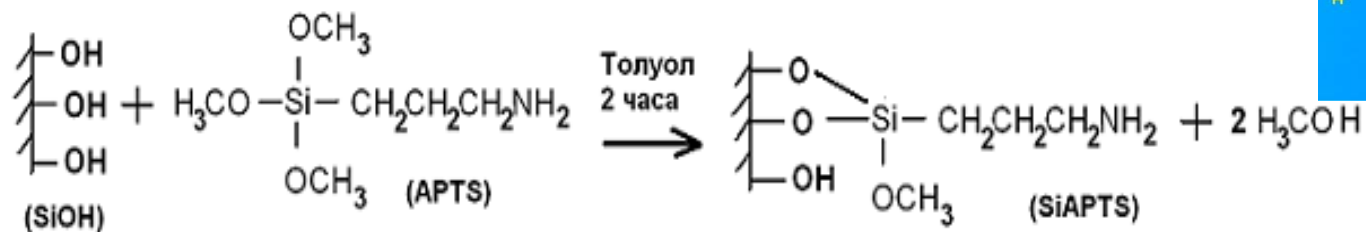


**БИОТЕСТИРОВАНИЕ:**  
Метод проростков  
Тест-объект: пшеница  
Отклик: длина корней  
Условия: 72 ч, T = 25°C; pH 6.4

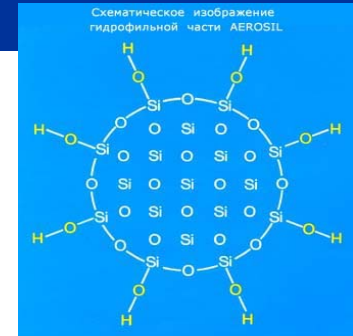


# ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГВ НА КРЕМНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛАХ

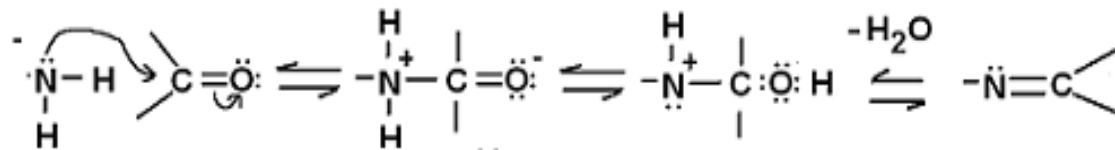
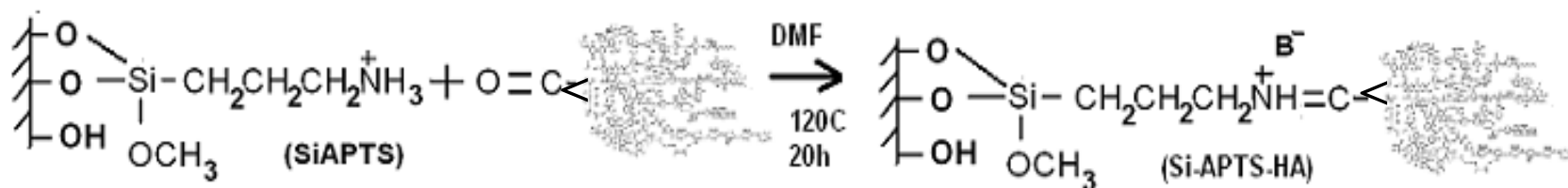
## Алкоксисилилирование силикагеля



гамма-амин

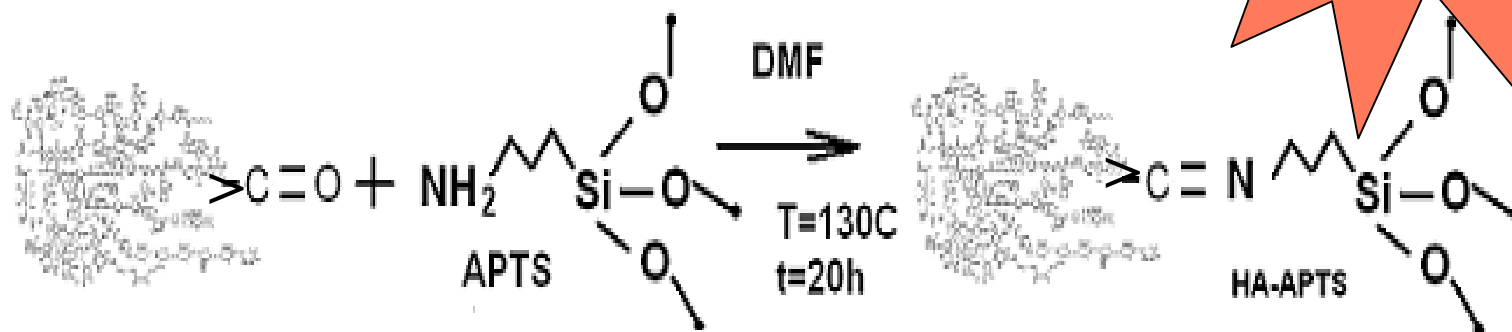


## Ковалентное связывание ГВ на силикагеле



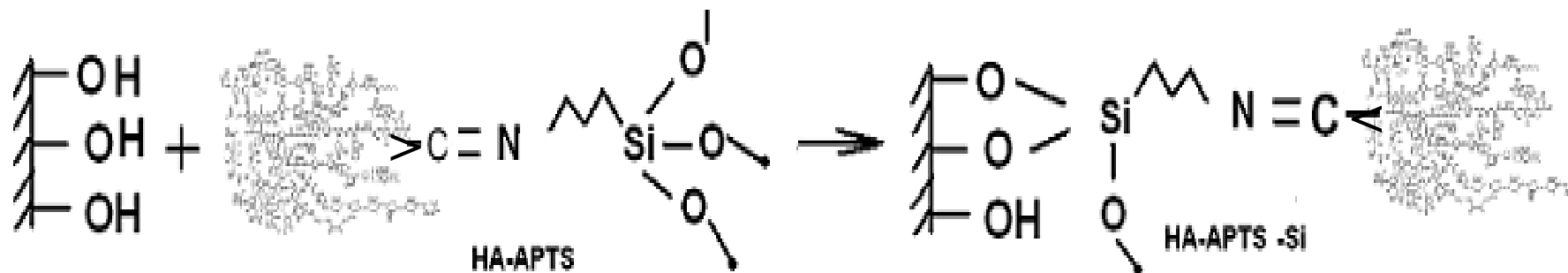
# ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАДГЕЗИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

## Алкоксисилилирование ГВ



**Высокая  
адгезионная  
способность!**

## Иммобилизация на силикагеле





# ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ НА СИЛИКАГЕЛЕ

Промывание водой сразу

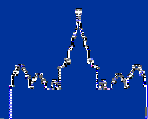


Сорбируется 20%

Промывание водой через 30 часов

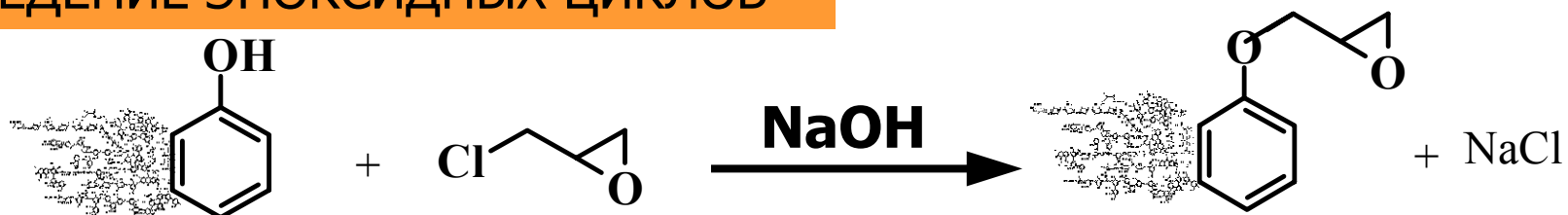


Сорбируется 80%

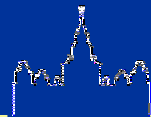
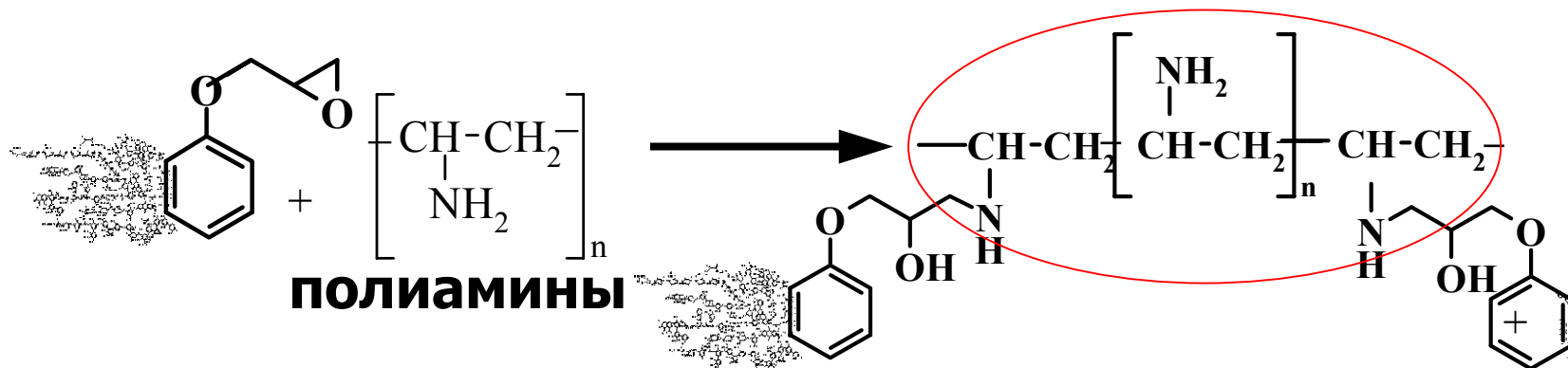
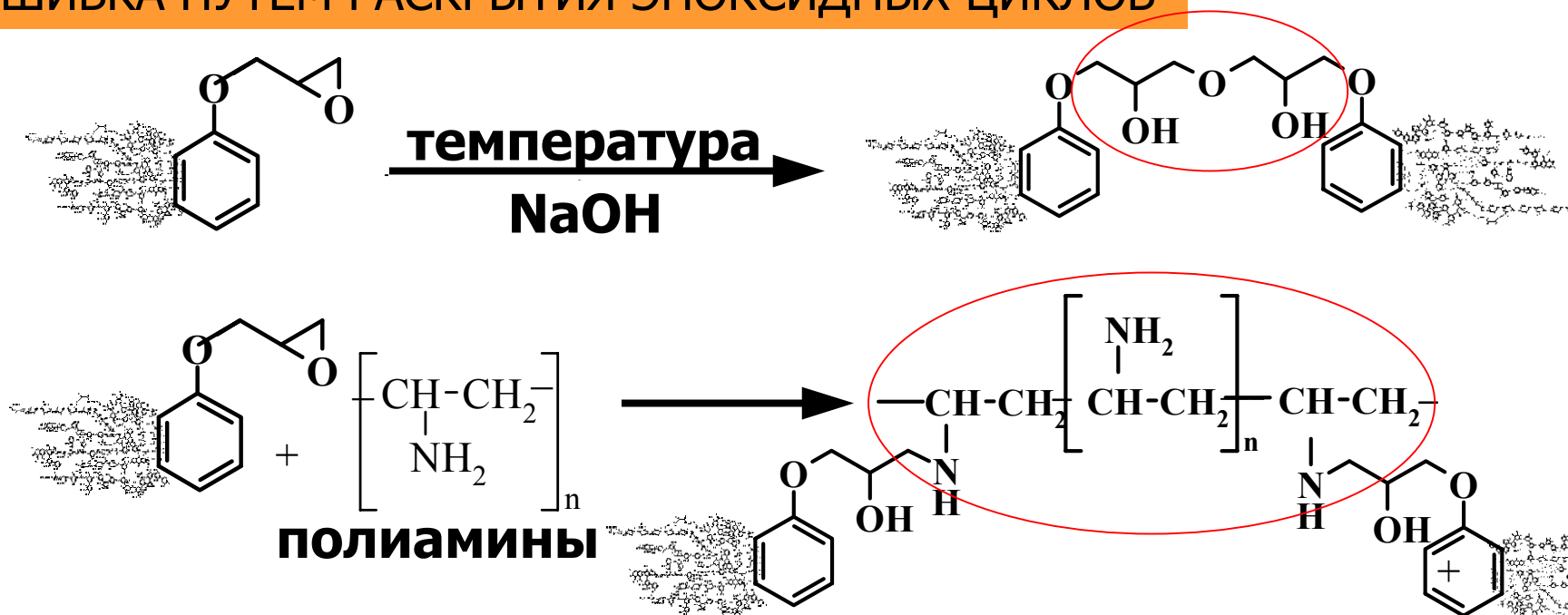


# ПОЛУЧЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЗАДАННОГО РАЗМЕРА

## ВВЕДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ЦИКЛОВ

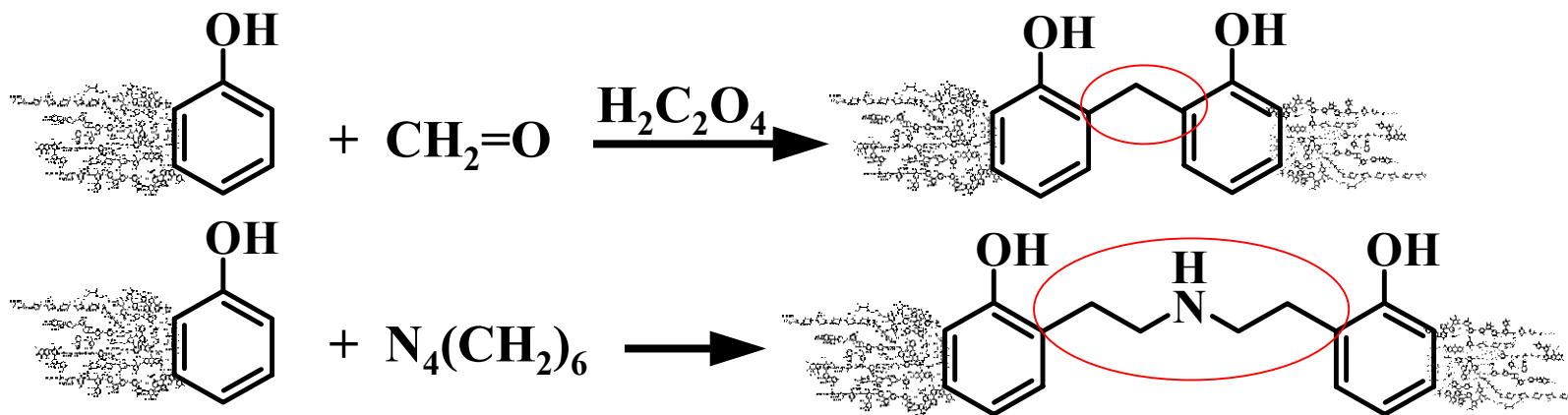


## СШИВКА ПУТЕМ РАСКРЫТИЯ ЭПОКСИДНЫХ ЦИКЛОВ

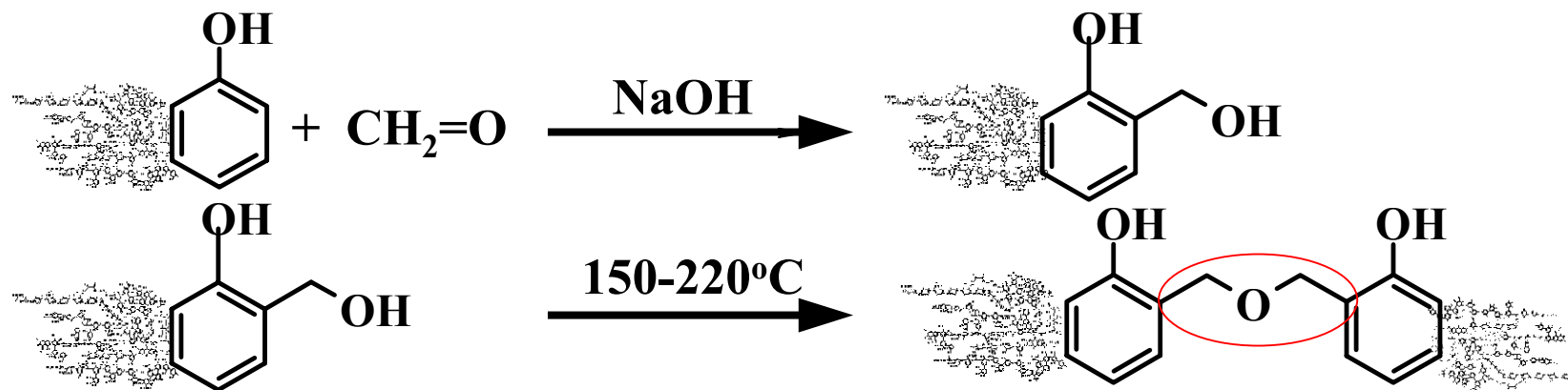


# ПОЛУЧЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЗАДАННОГО РАЗМЕРА

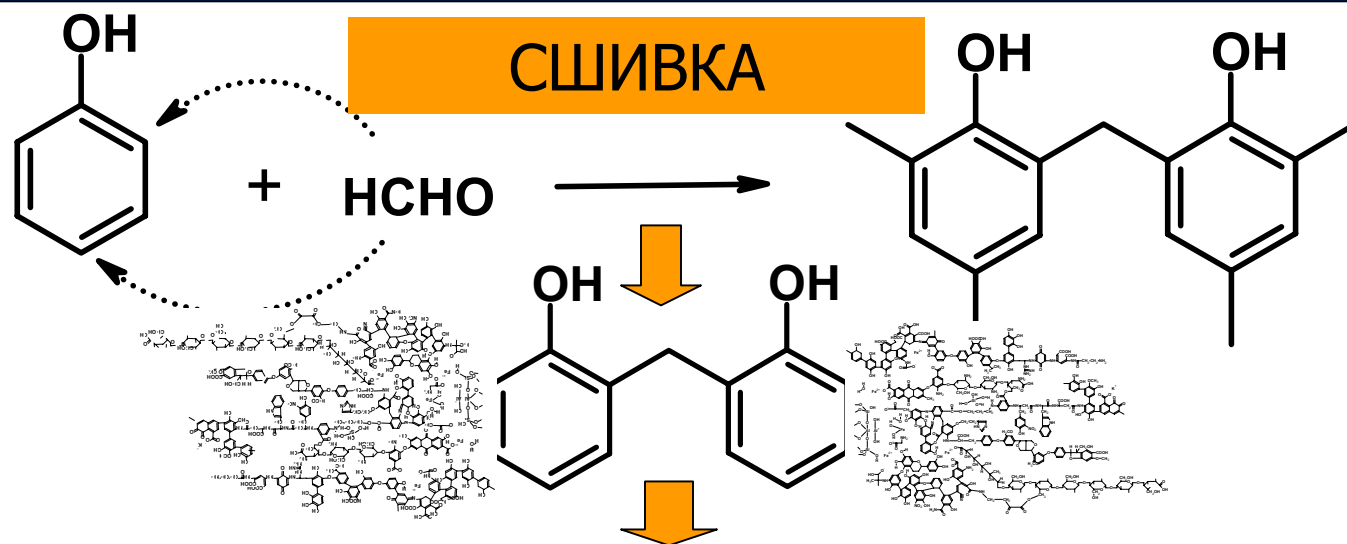
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПО НОВОЛАЧНОМУ ТИПУ



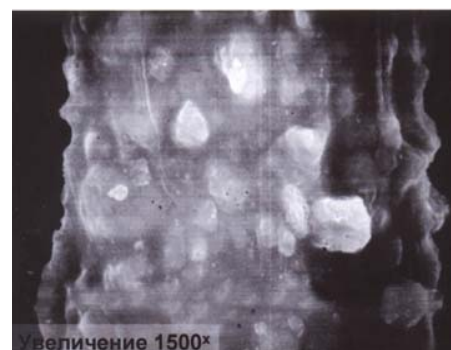
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПО РЕЗОЛЬНОМУ ТИПУ



# ПОЛУЧЕНИЕ ГУМИНОВЫХ СОРБЕНТОВ



НАПОЛНЕННЫЕ СОРБЕНТЫ: ТЕХНОЛОГИЯ POLYORGS

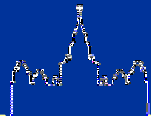
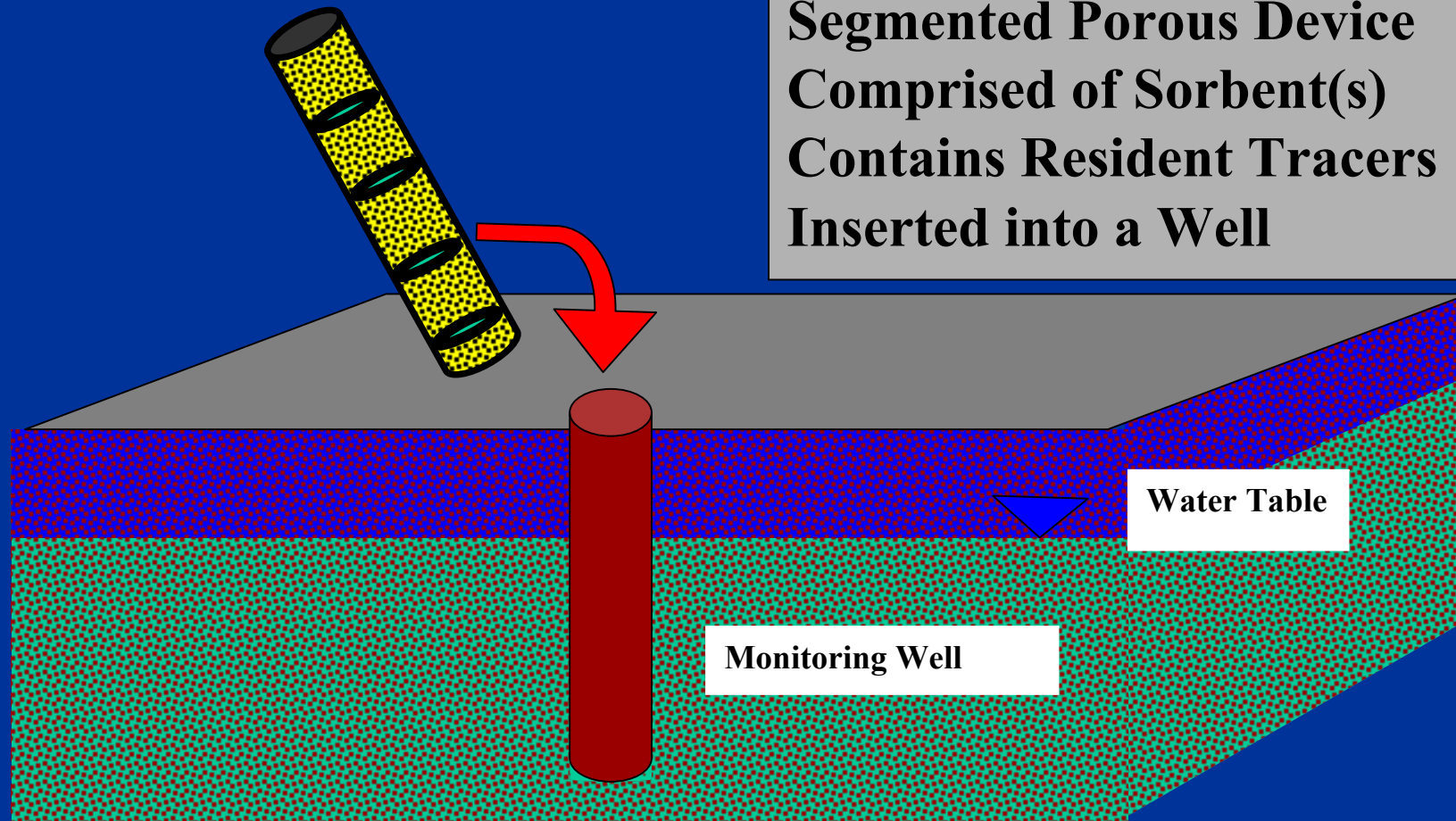




# ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ

## CONCEPT OF A FLUX METER:

Segmented Porous Device  
Comprised of Sorbent(s)  
Contains Resident Tracers  
Inserted into a Well

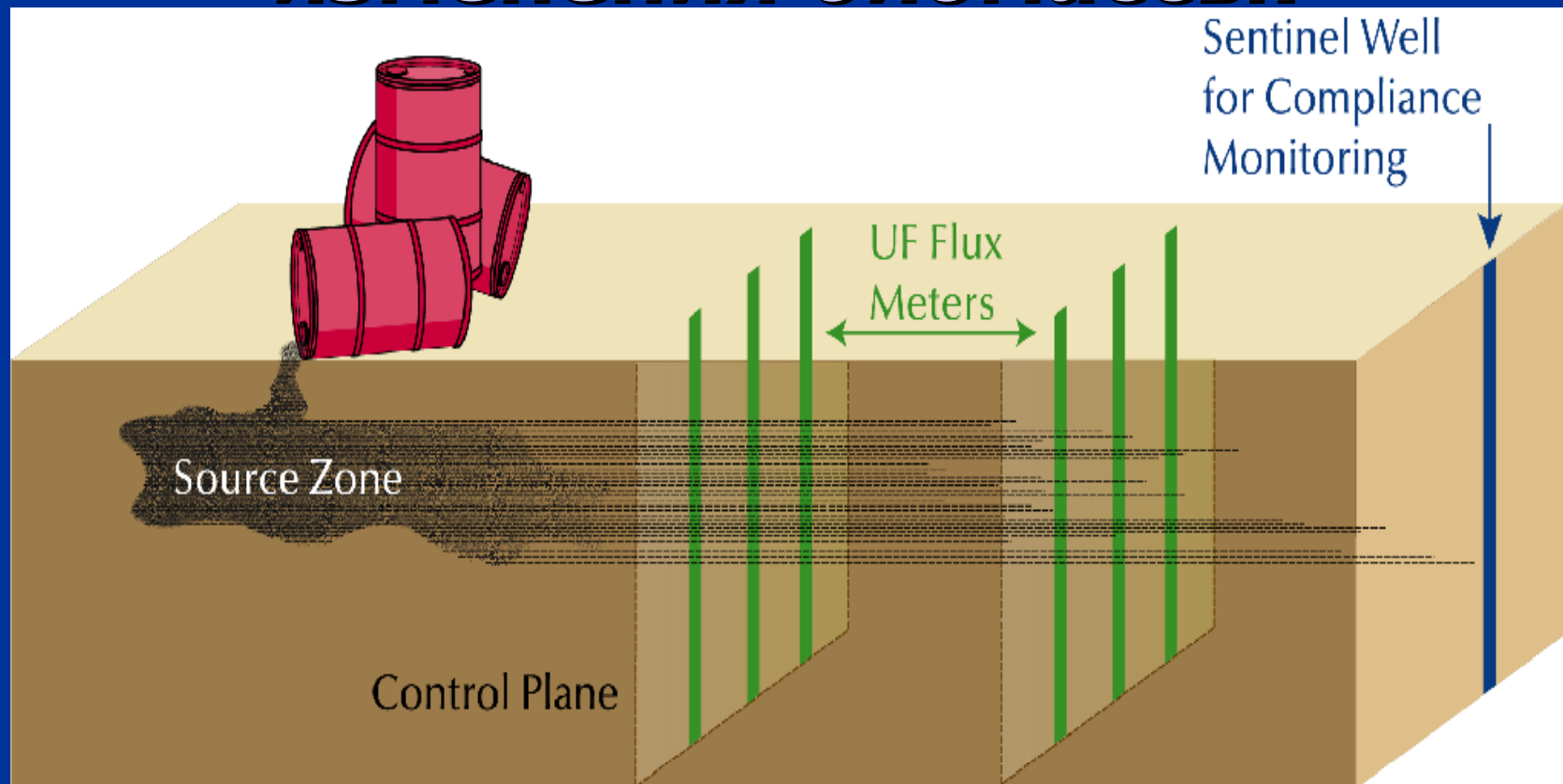




UNIVERSITY OF  
FLORIDA

# ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ

## Мониторинг загрязнения и изменения биомассы!



LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY

# ПУТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ГВ

**Направленная  
модификация ГВ**

**Комплексоны**

**Сорбенты**

**Агро-  
технологии**

**Детоксиканты**

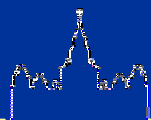
**Редокс-агенты**

**Природоохранные  
технологии**

**Иммуно-  
стимуляторы**

**Энтеро-  
сорбенты**

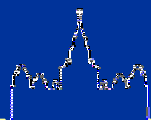
**Биомедицинские  
технологии**



# ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ

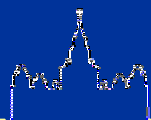
Исследования выполнены при поддержке:

- **Департамента по Энергетике США (U.S. DOE)**  
в рамках программы сотрудничества с РАН  
(проект RUC2-20006-MO-04);
- **МНТЦ** (проект KR-964);
- **NATO Collaborative linkage grant (#980508)**





# СПАСИБО ВСЕМ!



LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY