

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УКСУСНОЙ И ВИННОЙ КИСЛОТ С ПРИРОДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Н.П. Галаган¹, В.М. Богатырев¹, Б.А. Иваницкая²,
В.А. Покровский¹, Н.В. Заименко²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

²Национальный ботанический сад имени Н.Н. Гришко
Национальной Академии наук Украины
ул. Тимирязевская 1, 01014 Киев-14

Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие уксусной и винной кислот с кремнеземсодержащими минералами анальцимом и трепелом с различным размером частиц, полученным в результате промышленного размельчения. Установлено, что после контакта водных растворов этих кислот с минералами наблюдается превращение содержащихся в них карбонатов под действием уксусной кислоты в растворимые уксуснокислые соли, а в случае винной кислоты – в труднорастворимый тартрат кальция и растворимые соли железа. Исследования адсорбции винной кислоты на анальциме, трепеле и высокодисперсном кремнеземе позволили классифицировать результаты в соответствии с формой адсорбционных изотерм, а также найти корреляции между характеристиками взаимодействия кислота – адсорбент, природой этого взаимодействия и размером частиц.

Введение

Экологические последствия антропогенного влияния на биосферу связаны в первую очередь с разрушением природных биоценозов, в том числе и агропромышленного назначения. В настоящее время их биопродуктивность стараются повышать внесением в почву значительных количеств минеральных и органических удобрений, что зачастую приводит к ухудшению качества сельскохозяйственной продукции. В связи с этим все большее значение начинает приобретать экологически чистое земледелие, одним из основных направлений устойчивого развития которого является поиск природных материалов, обеспечивающих положительное воздействие на агрофизические, агрохимические и биологические параметры почв [1]. Установлено [2, 3], что некоторые минералы, такие как анальцим и трепел, составной частью которых являются оксиды кремния, а также алюминия, железа, соединения кальция, магния, калия и ряда других элементов, можно использовать для улучшения качества почв. Однако механизм их воздействия на этот процесс окончательно не выяснен. Известно [4], что основу почвы составляют кремнеземы, обеспечивающие рост и развитие растений в значительной мере благодаря адсорбционным процессам, в ней происходящим. В них участвуют самые разные соединения, в том числе и органические кислоты. Отмечено, что такие кислоты непосредственно участвуют в большинстве фотосинтетических и окислительно-восстановительных процессов, обеспечивая необходимое соотношение катионов и анионов при поступлении питательных веществ в корни растений [5]. Идея использования некоторых органических кислот в составе хелатных комплексных соединений с металлами как микроэлементной добавки, стимулирующей рост и развитие растений, является очень перспективной в растениеводстве, поскольку такие комплексы, в отличие от солей металлов, легко проникают сквозь клеточные мембраны

и усваиваются клетками [6, 7]. Учитывая эти свойства упомянутых соединений в связи с задачами экологически чистого земледелия, представляется целесообразным исследовать механизм взаимодействия анальцима и трепела с органическими кислотами, в частности с уксусной и винной. Такой выбор обусловлен важной ролью указанных кислот в обмене веществ растений.

Как известно [8, 9], винная кислота является природным антиоксидантом и интермедиатом метаболизма витамина С, а уксусная участвует в синтезе многих соединений растительного происхождения (изопреноидов, эфирных масел, каротиноидов и др.). В модельных экспериментах адсорбция целого ряда биомолекул была изучена на разных кремнеземах, в том числе и высокодисперсном, с размером частиц 10 – 40 нм. Было установлено [10], что, наряду с другими факторами, этот процесс зависит и от размера частиц адсорбента. Доказано, что высокодисперсный кремнезем можно с успехом использовать как носитель для иммобилизации биомолекул различного типа при получении биологически активных нанокомпозитов с пролонгированным действием. В этом отношении сорбционная способность указанных природных минералов, содержащих диоксид кремния и другие оксиды, изучена недостаточно. Поэтому целью данной работы явилось исследование способности уксусной и винной кислот к взаимодействию с анальцимом и трепелом с разной степенью измельчения.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были природные минералы анальцим и трепел из Ровенского и Могилев-Подольского месторождений Украины. В экспериментах использовали крупнозернистые (образцы № 100 и 200) и мелкозернистые (образцы 101, 102, 201, 202) фракции промышленного производства. В качестве модели кремнеземной части минералов использован синтетический высокодисперсный кремнезем марки А-300 с $S_{уд}=285 \text{ м}^2/\text{г}$ (г. Калуш, Украина).

Для работы были выбраны органические кислоты: уксусная (марки «х.ч» ледяная, ГОСТ 61-75) и винная (марки «ч.д.а», ГОСТ 5817-77).

Взаимодействие минералов с кислотами исследовали методами ИК-спектроскопии и адсорбции. Спектроскопические измерения проводили на приборе ThermoNicolet Nexus методом диффузного отражения с Фурье-преобразованием (DRIFT) в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Образцы минералов обрабатывали водными растворами кислот (весовое соотношение минерал/кислота составило 2:1) и после суточного контакта проводили отмывку от продуктов реакции дистиллированной водой. Расход воды при отмывке составлял 300 мл на 1 г минерала. Полноту отмывки контролировали по изменениям в ИК спектрах. Отмытые образцы высушивали при 110°C на воздухе и растирали с КВг в соотношении 1:10. ИК спектры отражения представлены в виде функции Кубелка-Мунка, обработку результатов спектральных измерений проводили с помощью программы «OMNIC 6.1».

Адсорбцию винной кислоты проводили согласно методу [11] в статических условиях при температуре 22°C из водных растворов в диапазоне концентраций 0,01 – 0,05 %. Поверхность кремнезема А-300 перед экспериментами подвергалась температурной обработке при 400°C в течение 2-х ч. Соотношение адсорбата и адсорбента составляло 1:10. Для достижения адсорбционного равновесия пробы выдерживали 2 ч при постоянном перемешивании, после чего центрифугировали в течение 10 мин при 4000 об/мин. По оптической плотности растворов, измеренной на спектрофотометре марки Perkin-Elmer при длине волны 205 нм, рассчитывали, используя калибровочную кривую, концентрацию винной кислоты в ее растворах до и после адсорбции. Процесс оценивали по изотермам, которые строили после расчета величин адсорбции в зависимости от равновесной концентрации. Адсорбцию рассчитывали по формуле [11]:

$$A = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V/m,$$

где A – величина адсорбции в мг/г адсорбента, $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ – концентрация винной кислоты (в мг/мл) в растворе соответственно до и после контакта с ним, V – объем растворов в мл, m – количество адсорбента в граммах.

Результаты и их обсуждение

Результаты химического анализа исследуемых минералов свидетельствуют о значительном содержании в них двуокси кремния (таблица), которое не претерпевает существенных изменений в зависимости от степени измельчения. Кроме SiO_2 в составе природных минералов анальцима и трепела обнаружены также соединения алюминия, железа, титана, кальция, магния, серы, натрия и калия, количество которых зависит от вида минерала. Существенные различия отмечены в содержании Ca (в 3 – 4 раза), K, Mg, Ti, Fe. Размеры частиц для крупнозернистых фракций анальцима (№100) составляли 0,05 – 4,0 мм, для трепела (№ 200) 0,01 – 1,0 мм, а для мелкозернистых фракций анальцима (№ 101) 2,7 микрона, для трепела (№ 201) – 2,4 микрона. Размер частиц ВДК – от 8 до 10 нм.

Таблица. Химический состав образцов анальцима и трепела*

Минерал, № образца	Содержание, %									
	П.п.п. **	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
Анальцим, 100	6,82	51,00	14,01	13,78	1,68	6,20	1,80	0,11	3,46	0,76
Анальцим, 101	8,52	49,85	13,21	13,27	1,52	7,40	2,00	0,10	3,00	0,70
Анальцим, 102	8,87	49,88	13,35	13,12	1,55	6,27	2,5	0,16	3,2	0,62
Трепел, 200	5,78	42,38	13,35	6,80	0,60	24,20	5,34	0,11	0,50	0,60
Трепел, 201	5,40	42,43	13,08	6,70	0,60	25,24	5,23	0,10	0,40	0,40
Трепел, 202	5,87	43,00	13,08	6,70	0,60	24,00	5,21	0,10	0,40	0,55

*Центральная лаборатория ЗАО «Укргеолстром», аттестат аккредитации № UA 6.001.Т.378 от 12.07.02;

**Потери при прокаливании.

При исследовании взаимодействия анальцима и трепела с уксусной кислотой в ИК спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения в области $1450 - 1410 \text{ см}^{-1}$, характерные для карбонатных соединений [12]. После взаимодействия минералов с раствором CH_3COOH указанные полосы поглощения в ИК спектрах не проявляются, что свидетельствует о превращении карбонатов в растворимые уксуснокислые соли и удалении их из образцов (рис.1). Аналогичные процессы с полным удалением групп CO_3^{2-} происходят при взаимодействии уксусной кислоты со всеми образцами анальцима и трепела.

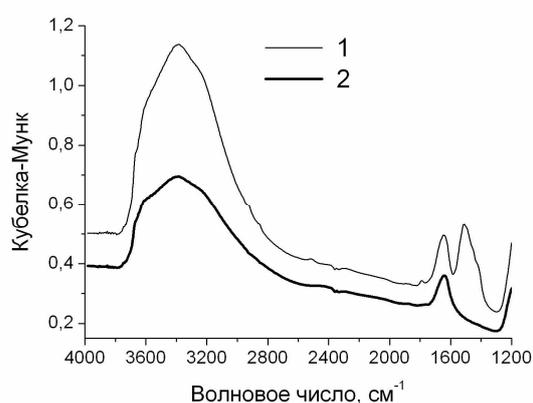


Рис. 1. ИК спектр диффузного отражения образца трепела 200 до (1) и после (2) обработки раствором уксусной кислоты и отмывки от продуктов реакции водой.

Иная ситуация наблюдается при обработке минералов винной кислотой. После контакта минералов с водным раствором винной кислоты и удаления водорастворимых соединений в ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения, которые можно отнести к присутствию в образцах виннокислого кальция [13]. На рис. 2 приведены результаты взаимодействия минералов с винной кислотой, характерные для всех исследованных образцов. После отмывки от растворимых продуктов реакции в спектре вместо полос поглощения карбонатных групп наблюдаются полосы поглощения, характерные для труднорастворимого тартрата кальция при $1600 - 1300 \text{ см}^{-1}$. Адекватность отнесения полос поглощения к тартрату Са дополнительно уточнена нами ИК-спектроскопическими исследованиями продукта взаимодействия CaCO_3 с винной кислотой.

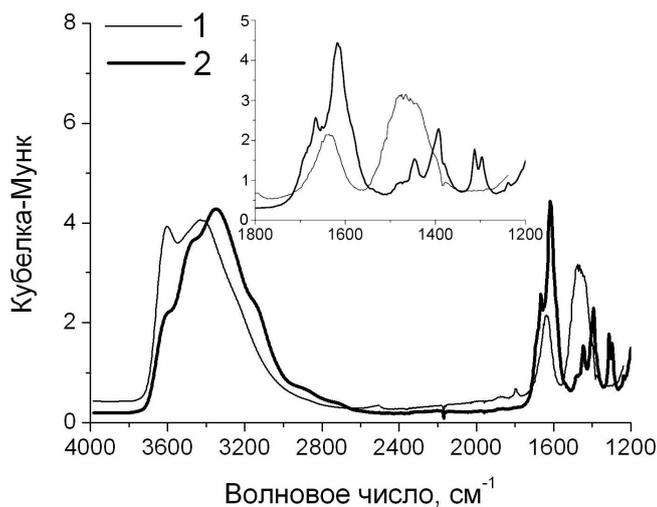


Рис. 2. ИК спектр диффузного отражения образца аналцима 102 до (1) и после (2) обработки раствором винной кислоты и отмывки от продуктов реакции водой.

Важным наблюдением в процессе взаимодействия водного раствора винной кислоты с минеральными образцами является тот факт, что при образовании малорастворимых солей кальция происходит образование и удаление растворимых солей железа. Бесцветный раствор винной кислоты после суточной экспозиции с минералами приобрел желтоватую окраску. Качественный анализ надосадочной жидкости с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на присутствие ионов Fe^{3+} показал образование интенсивного синего окрашивания в пробах со всеми исследуемыми минералами.

Результаты химического анализа и ИК-спектроскопические исследования образцов из указанных выше промышленных месторождений показывают, что к самим минералам аналциму и трепелу можно отнести только 40 – 50 % массы образца. Остальную часть представляют сопутствующие породы, в том числе и карбонатные. Тем не менее, эффективность использования добавок природных минералов в агротехнике требует детального изучения действующих начал в этих минеральных породах.

На примере винной кислоты был изучен процесс ее адсорбции на аналциме и трепеле с разной степенью измельчения. Известно [14], что форма изотермы характеризует механизм адсорбции. Изотермы, представленные на рис. 3, свидетельствуют о различном характере взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом в каждом из 3-х случаев, что определяется их структурными особенностями, в частности размерами частиц. Для аналцима (рис. 3, а, б) изотермы имеют вид S-образных кривых, что определяется ее выгнутым по отношению к оси концентраций начальным участком. В соответствии с [14] это свидетельствует о том, что взаимодействие между молекулами адсорбата превосходит взаимодействие растворенного вещества и адсорбента, а энергия

активации адсорбции возрастает. Кроме того, в таком случае предполагается, что молекулы адсорбата, могут располагаться на поверхности частиц анализима в виде цепей или кластеров, поскольку такому их положению может способствовать сильная адсорбция растворителя (воды) и монофункциональный характер вещества.

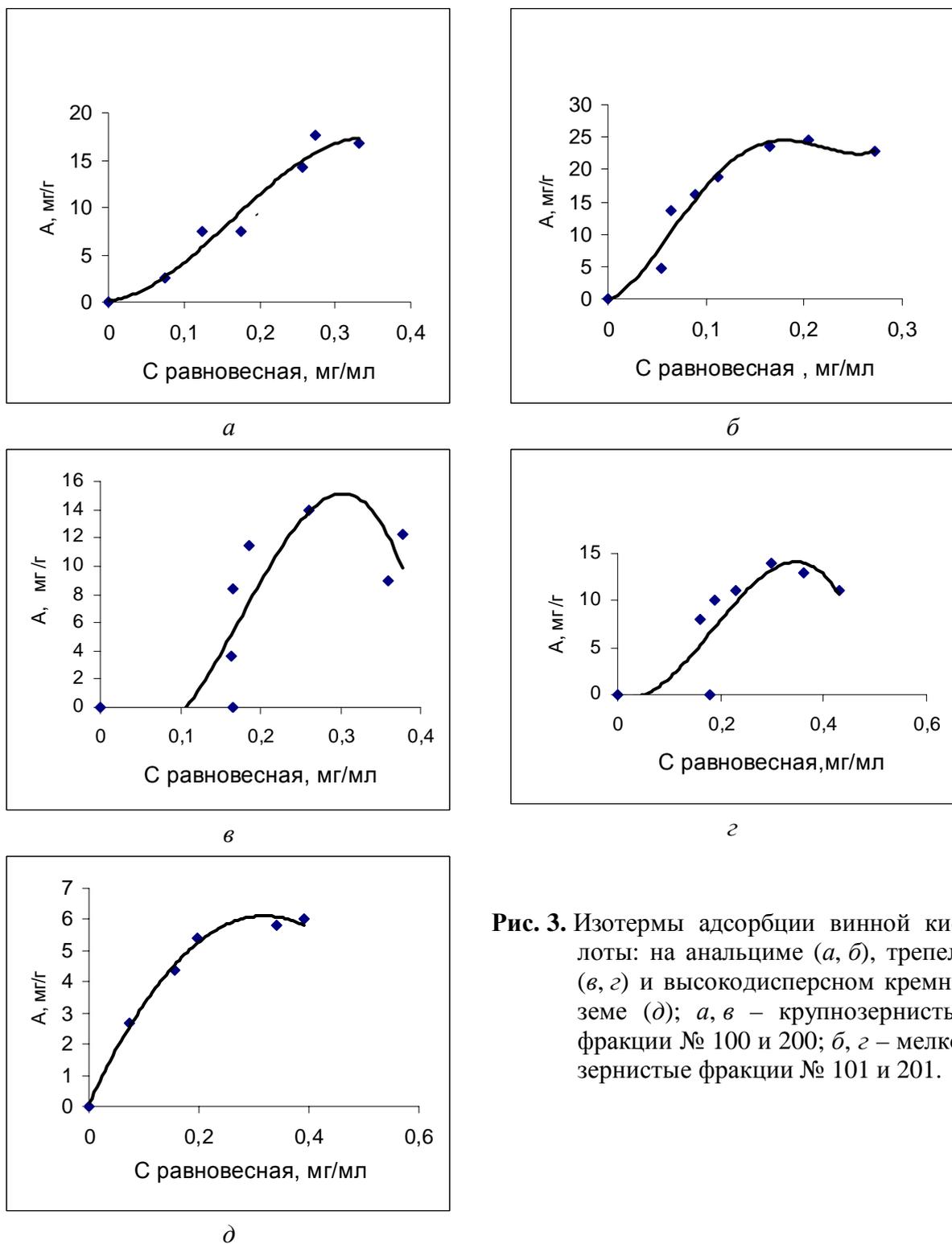


Рис. 3. Изотермы адсорбции винной кислоты: на анализиме (*а, б*), трепеле (*в, г*) и высокодисперсном кремнеземе (*д*); *а, в* – крупнозернистые фракции № 100 и 200; *б, г* – мелкозернистые фракции № 101 и 201.

Измельчение анализима несколько меняет характер процесса, что подтверждается изменением формы изотермы: адсорбция винной кислоты увеличивается по мере достижения предела ее растворимости. Не исключено, что к такому эффекту приводит

наличие в анальциме соединений кальция и магния в сочетании с измельчением частиц способствующим более сильным химическим взаимодействиям.

Изотермы адсорбции винной кислоты на трепеле, представленные на рис. 3 (в, з), также относятся к S-типу. Как свидетельствуют данные ИК спектроскопии, процесс протекает с образованием малорастворимых тартратов Са, а также растворимых солей железа. Скорее всего, другие соединения металлов тоже могут взаимодействовать с винной кислотой. Их наличие в минералах может способствовать ее хемосорбции на частицах с образованием хелатных соединений [6, 7]. Однако интенсивность этого процесса скорее всего определяется количественными различиями в их содержании в анальциме и трепеле, а также химическими свойствами оксида металла.

Процесс адсорбции винной кислоты на высокодисперсном кремнеземе (рис. 3, д) характеризуется ленгмюровской кривой L2-типа [14]. Здесь имеет место насыщение поверхности веществом, соответствующее значениям $A = 5,8 \dots 6,0$ мг/г. Этот факт свидетельствует, что при использовании растворов винной кислоты в границах исследуемых концентраций взаимодействие ее молекул в растворе значительно слабее, чем с поверхностью адсорбента.

Проведенные исследования взаимодействия уксусной и винной кислот с природными кремнезем содержащими минералами трепелом и анальцимом позволяют предложить различные схемы повышения биопродуктивности агросистем при использовании этих минералов. Это может быть пролонгирование действия биомолекул при взаимодействии с кремнеземной составляющей минералов, либо образование трудно-растворимых органических солей, дозировано освобождающих органический анион во времени. Возможно также, что внесение некоторых элементов, входящих в состав минеральной породы трепела и анальцима, в почву сопровождается образованием растворимых солей с почвенными кислотами и способствует биохимическим процессам в развитии растений.

Выводы

Таким образом, установлена возможность адсорбции винной кислоты на анальциме и трепеле, в том числе и за счет наличия в них диоксида кремния. Присутствующие в природных минералах карбонатные соединения металлов полностью разрушаются при взаимодействии с растворами уксусной кислоты с образованием водорастворимых соединений. Взаимодействие с винной кислотой сопровождается не только полным разрушением карбонатных соединений, но и образованием труднорастворимого тартрата кальция.

Авторы выражают благодарность Украинскому научно-технологическому центру за финансовую поддержку в рамках регулярного проекта № 3479.

Литература

1. Заіменко Н.В. Наукові принципи структурно-функціонального функціонування штучних біогеоценозів у системі ґрунт – рослина – ґрунт. – Київ: Наук. думка, 2008. – 303 с.
2. Агрономическая эффективность карбонатных трепелов месторождения «Стальное» / В.Ю. Агеец, М.И. Автушко, Е.Г. Сарасеко, Н.В. Стрельчак // Природные ресурсы (Межвед. бюлл., НАН Беларуси). – 2006. – № 4. – С. 32 – 41.
3. Temperature programmed desorption mass spectrometry of analcime used as material for soil regeneration / V.A. Pokrovskiy, V.M. Bogatyrov, N.P. Galagan, N.V. Zaimenko, V.A. Gavrylov // Ann. Univ. Mariae Curie Sklodowska. Sect. Chemia – 2007. – V. 62, № 10. – P. 101 – 112.
4. Звягинцев Д.Г. Почва и микроорганизмы. – М.: Изд. Моск. ун-та, 1987. – 256 с.

5. Сытник К.М., Книга Н.М., Мусатенко Л.И. Физиология корня. – Киев: Наук. думка, 1972. – 355 с.
6. Островская Л.Е. Биологически активные вещества комплексонов металлов для борьбы с хлорозом растений // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1984. – № 3. – С. 13 – 17.
7. Дятлова Н.М. Теоретические основы действия комплексонов и их применение в народном хозяйстве и медицине // Там же. – С. 7 – 12.
8. DeBolt Seth., Cook Douglas R., Ford Christopher M. L-Tartaric acid synthesis from vitamin C in higher plants // PNAS-2004. – V. 103, № 14. – P. 5608 – 5613.
9. Биохимия растений / Под ред. В.Л. Кретовича. – М.: Мир, 1968. – 624 с.
10. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. – К.: Наук. думка, 2003. – 415 с.
11. Айвазов В.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – М.: Высш. шк., 1973. – 206 с.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1979. – 544 с.
13. Shajan X.S., Mahadevan C. FT-IR spectroscopic and thermal studies on pure and impurity added calcium tartrate tetrahydrate crystals // Cryst. Res. Technol. – 2005. – V. 40, № 6. – P. 598 – 602.
14. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488с.

INTERACTION OF ACETIC ACID AND TARTARIC ACID WITH NATURAL MINERALS

**N.P. Galagan¹, V.M. Bogatyrov¹, B.A. Ivanitskaya²,
V.A. Pokrovskiy¹, N.V. Zaimenko²**

¹ *Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

² *Gryshko Natiuonal Botanical Garden of National Academy of Sciences of Ukraine
Timiryazevskaya Str. 1, 01014 Kyiv-14*

IR-spectroscopy has been applied to studies on interaction of acetic acid and tartaric acid with silica-containing minerals, namely analcime and trepel of various particle size obtained due to industrial crushing. After contact of mentioned acids with minerals, a transformation takes place of carbonate admixtures into soluble acetic salts in the case of acetic acid whereas tartaric acid converts them into not readily soluble calcium tartrate and soluble iron salts. Investigation of tartaric acid adsorption on analcime, trepe,l and ultrafine silica allowed us to classify the results according to shape of adsorption isotherms and also to find out correlations between characteristics of acid-adsorbent interaction, nature of this process, and particle size.