



Лекции 10

Зеленые и природоподобные технологии

Ирина В. Перминова
iperm@med.chem.msu.ru

Химический факультет
МГУ имени М.В. Ломоносова

Содержание

- Гуминовые вещества и принципы их направленной модификации: получение функциональных полимеров и гибридных материалов
- Бионеорганические структуры в почвах – почва как эмульсия воды в воздухе, стабилизированная гуминово-глинистыми комплексами
- Применение функциональных гуминовых производных для восстановления природных бионеорганических структур
- Зеленая химия + нанотехнологии + экология = экоадаптивная химия

Зеленая химия

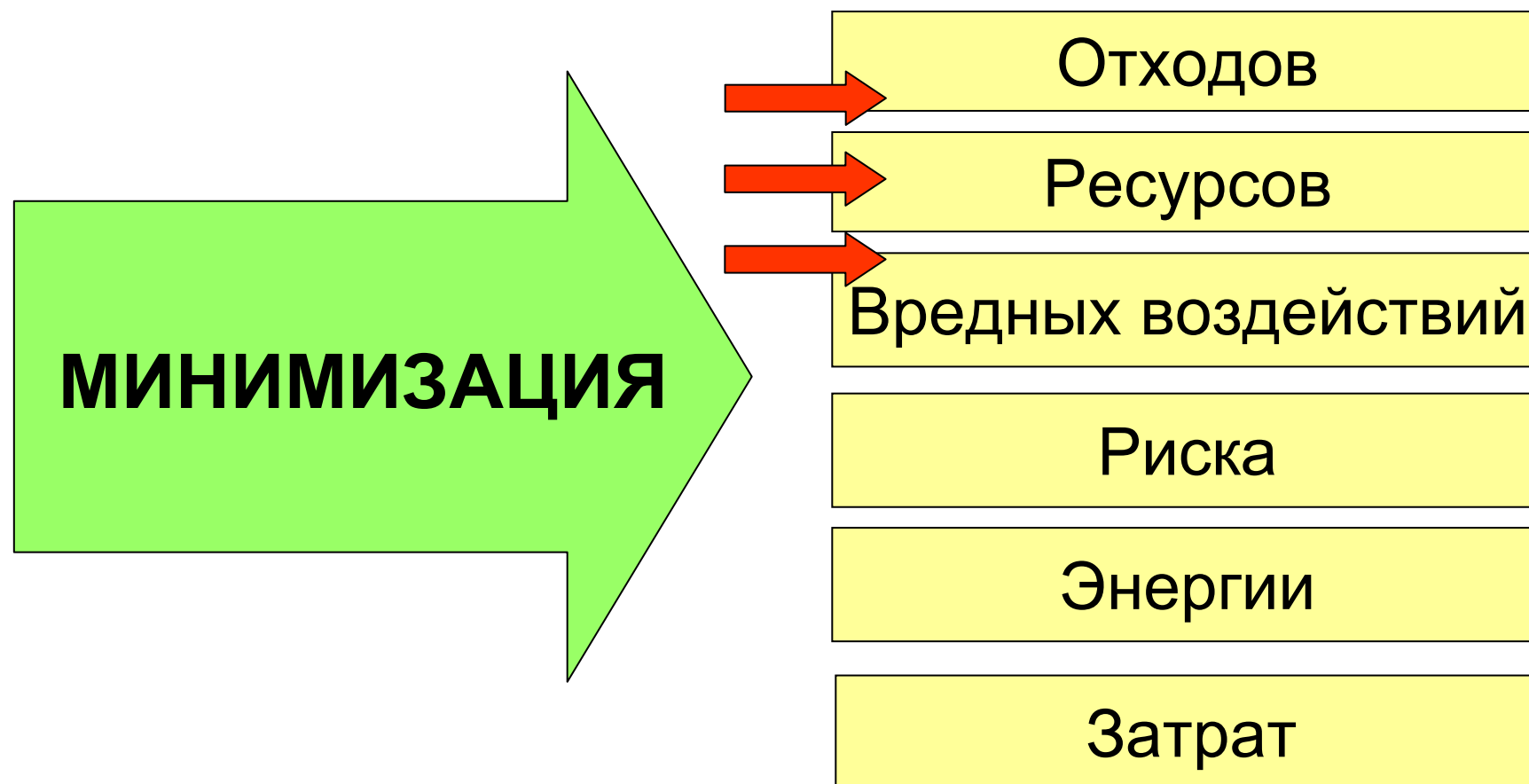
ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Зеленая химия – это разработка, производство и применение химических продуктов, основанные на принципах минимизации использования и генерации вредных веществ

ПРЕДМЕТ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ

- Минимизация отходов «в зародыше»
- Использование катализаторов вместо реагентов
- Использование нетоксичных реагентов
- Использование возобновляемых ресурсов
- Создание безотходных процессов
- Использование систем без растворителей или с экологически чистыми растворителями

ЗАДАЧИ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ



ГУМИНОВОЕ СЫРЬЕ



торф



бурый
уголь



компост



сапропель



окисленный
лигнин



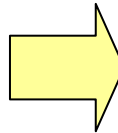
верми-
компост



ПЕРЕРАБОТКА ГУМИНОВОГО СЫРЬЯ И РЫНКИ ГУМИНОВЫХ ПРОДУКТОВ



Гуминовое сырье
(торф, уголь, и т.д.)



Экстракция,
модификация



Гуматы

Фульвокислоты

Гуминовые продукты

РЫНКИ
ГП

Лекарства



БАДы + напитки



Удобрения



Мелиоранты



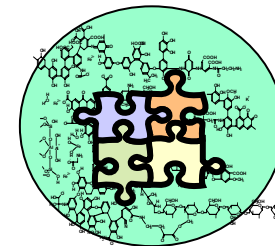
Рынок продаж ГП:
\$326 Mio - 2017
\$674 Mio - 2020
\$1 bln - 2024 

6

КОНЦЕПЦИЯ ДИЗАЙНА ГУМИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

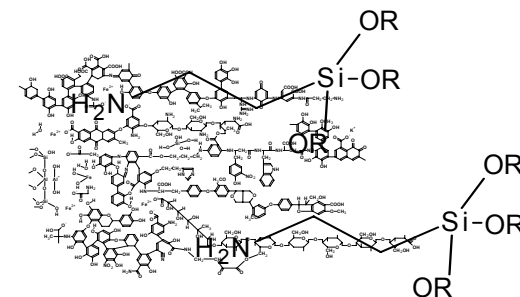


НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГВ



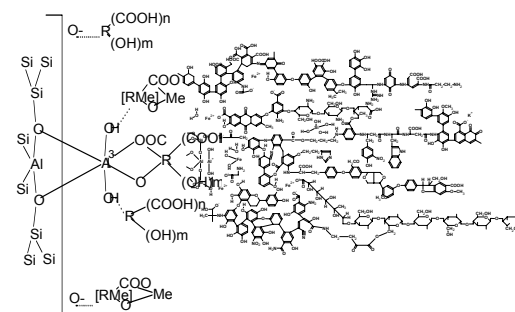
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

МОДИФИКАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ГРУПП ГУМИНОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ –
ГУМИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

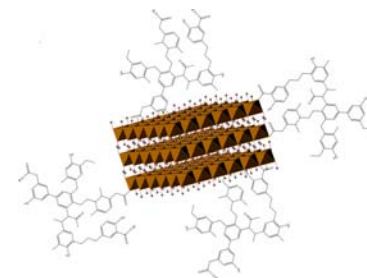


ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

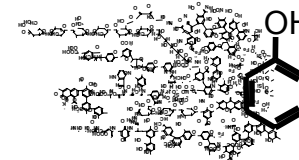
ИММОБИЛИЗАЦИЯ НА МИНЕРАЛЬНЫХ
ПОВЕРХНОСТЯХ – ГУМИНОВЫЕ ПЛЕНКИ И
ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



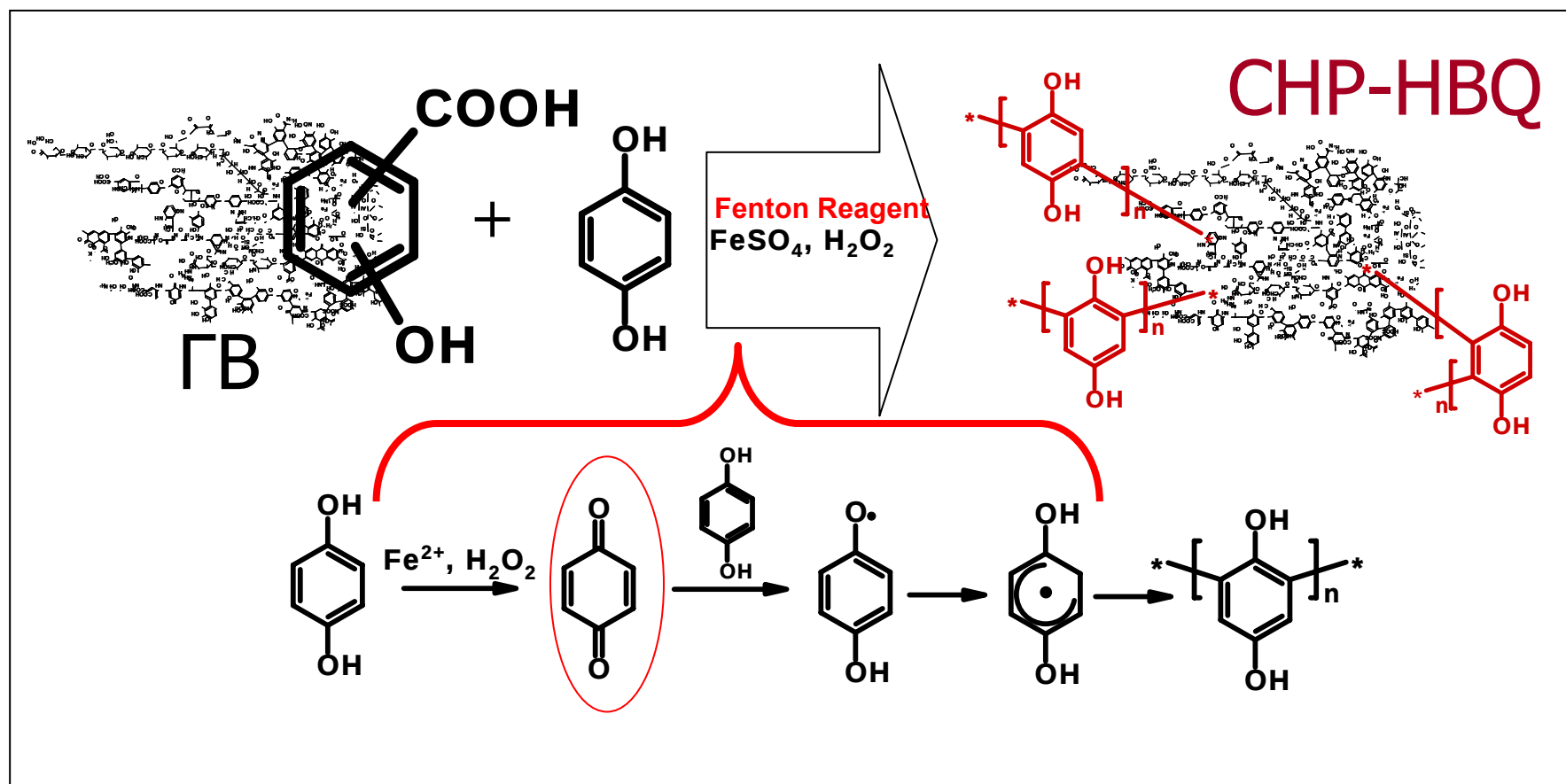
ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ –
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ



ПОЛУЧЕНИЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ГУМИНОВЫХ АГЕНТОВ



ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГВ С ГИДРОКИНОНОМ



Проект МНТЦ KR-964 9



ПОЛЕВЫЕ ОПЫТЫ ПО ДЕТОКСИКАЦИИ МЕДИ

Гуминовые
препараты:

- СНР
- СНР-НВQ250-5%
- СНР-НВQ250-12%



Токсикант

Cu



Команда:

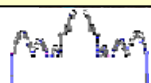


Володя
Холодов

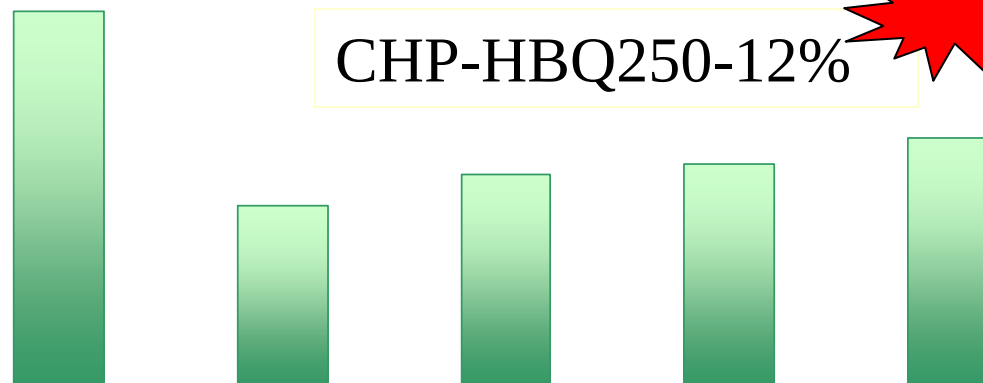
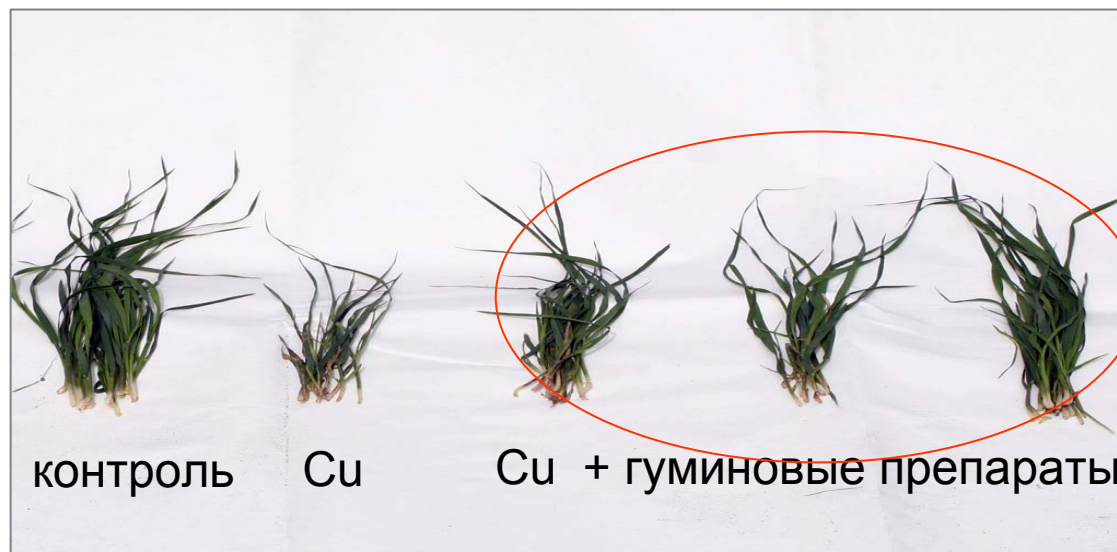


Г.Ф. Лебедева

Наташа
Куликова



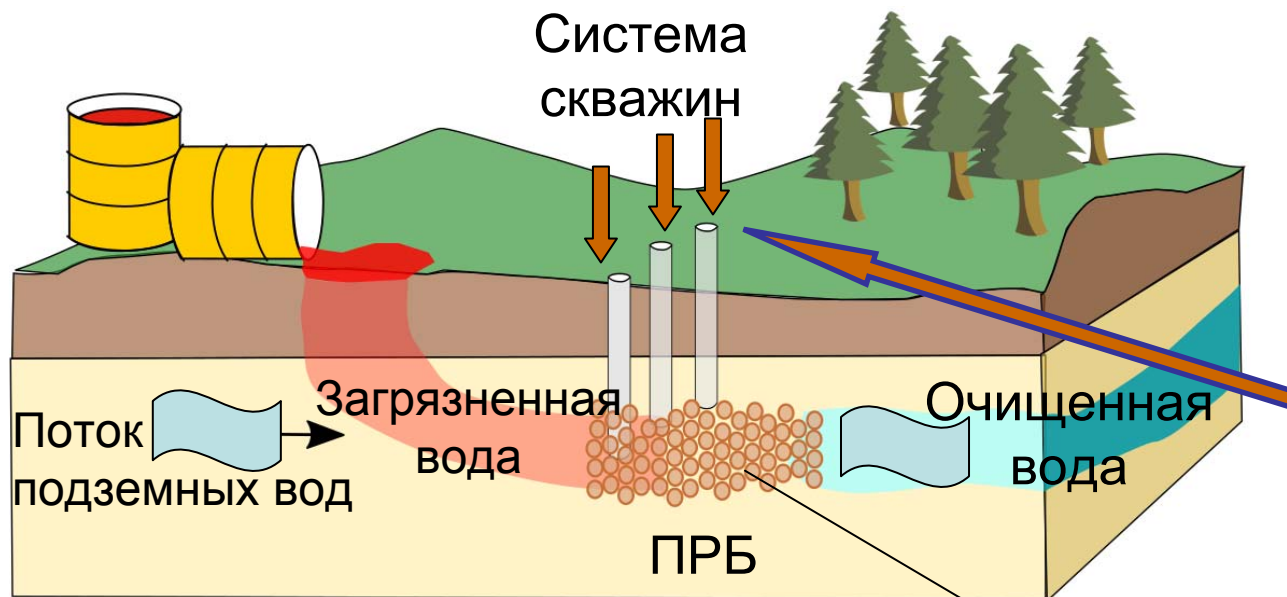
ПОЛЕВЫЕ ОПЫТЫ: РЕЗУЛЬТАТЫ (ISTC KR-964)



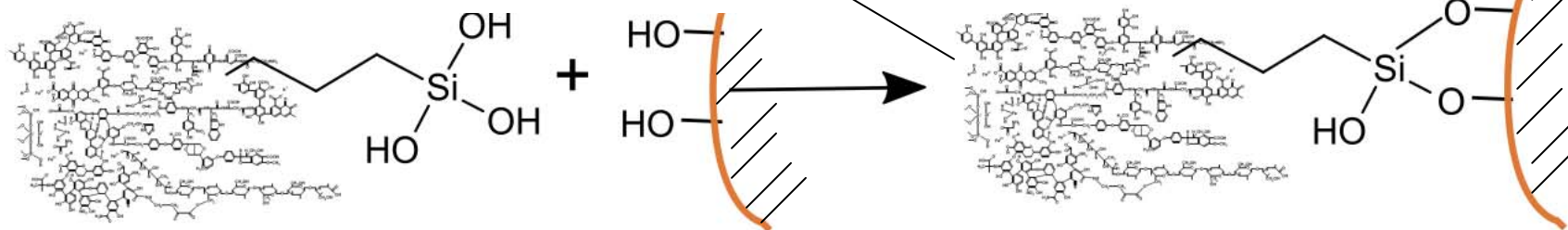
11



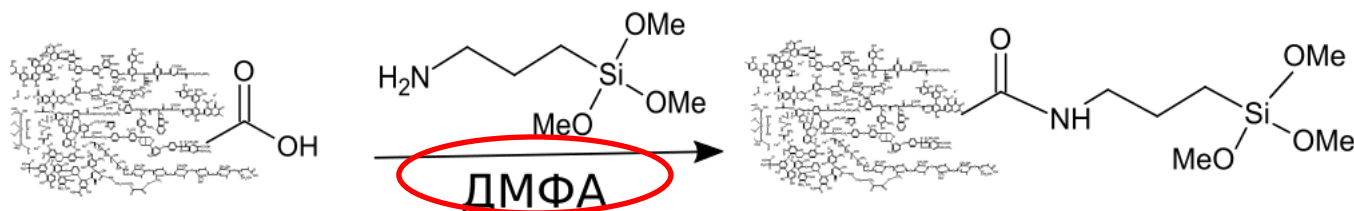
СИНТЕЗ ВЫСОКОАДГЕЗИВНЫХ СИЛАНОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГВ



Гуминовые реагенты для инъекционной установки проницаемого реакционного барьера (ПРБ)

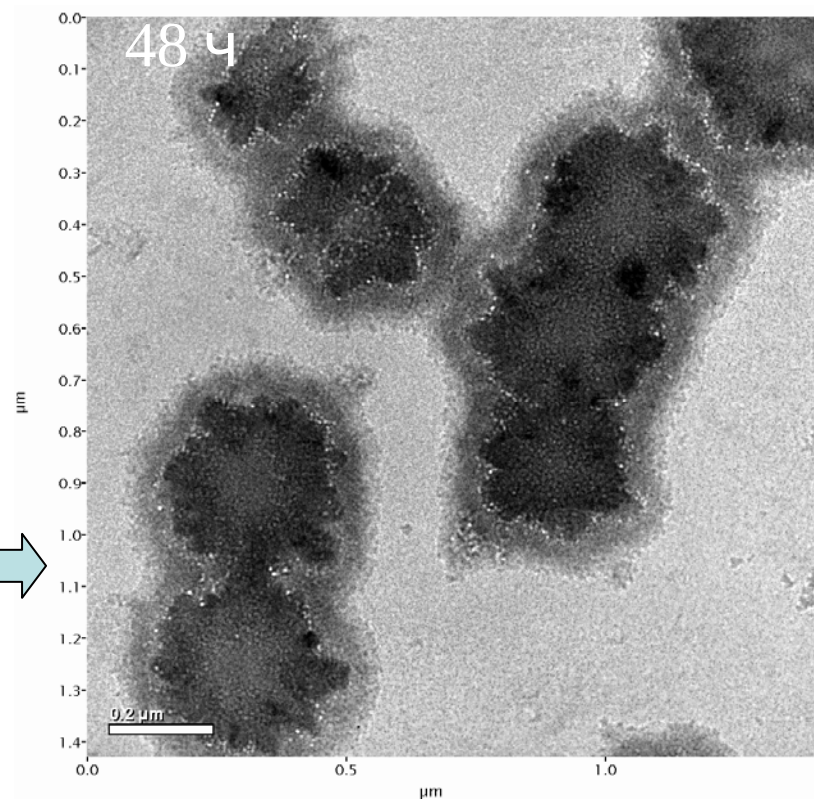
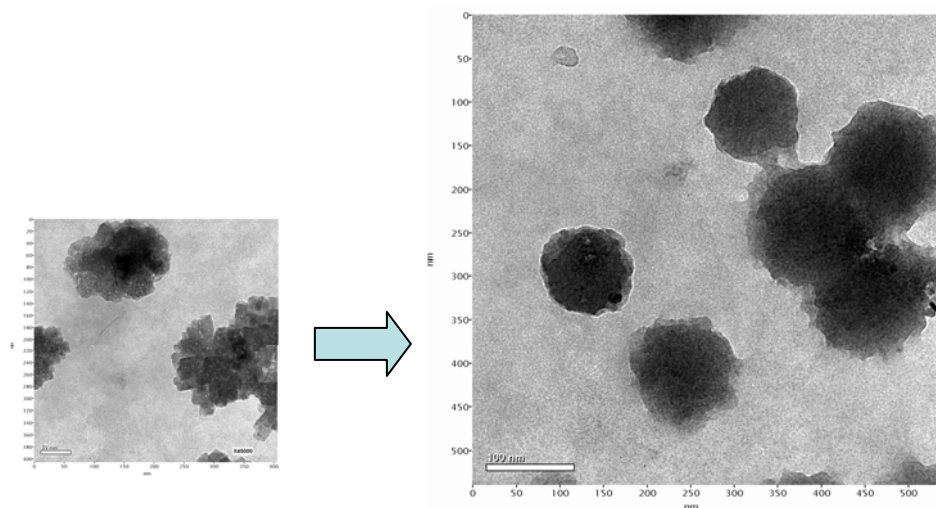
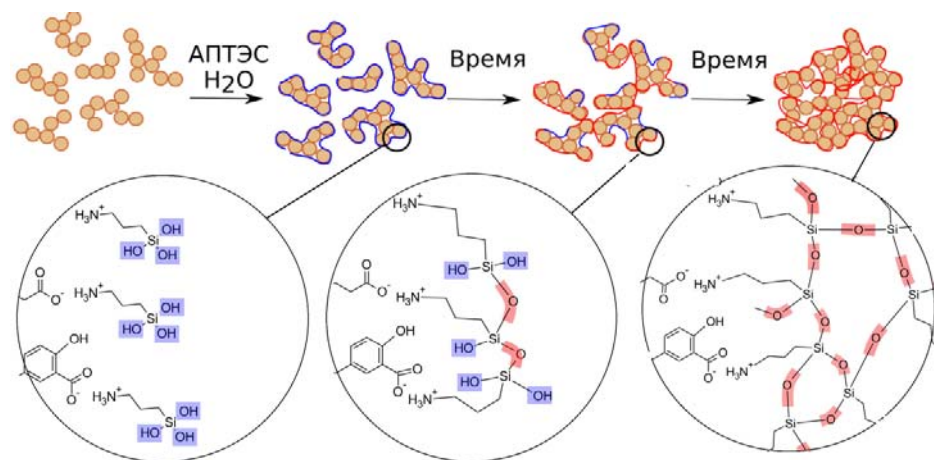
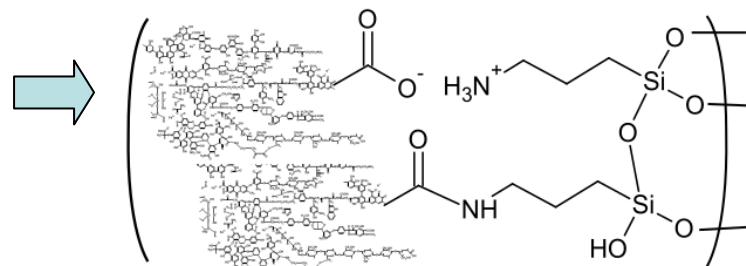
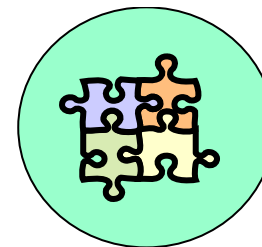


Алкоксисилильные производные

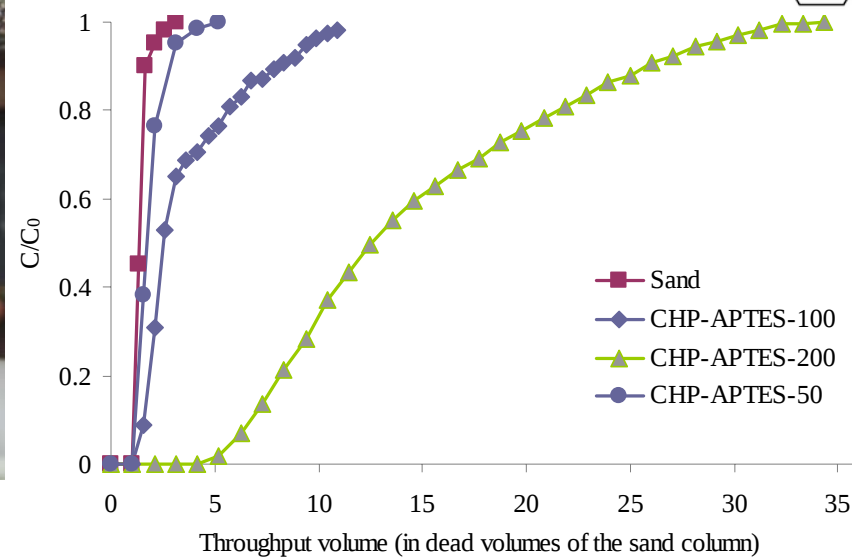
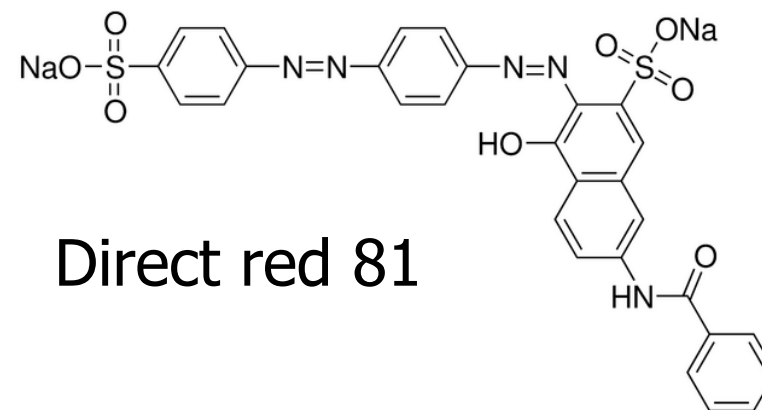


В воде?

СИНТЕЗ СИЛЕСКВИОКСАН-ГУМИНОВЫХ СИСТЕМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ



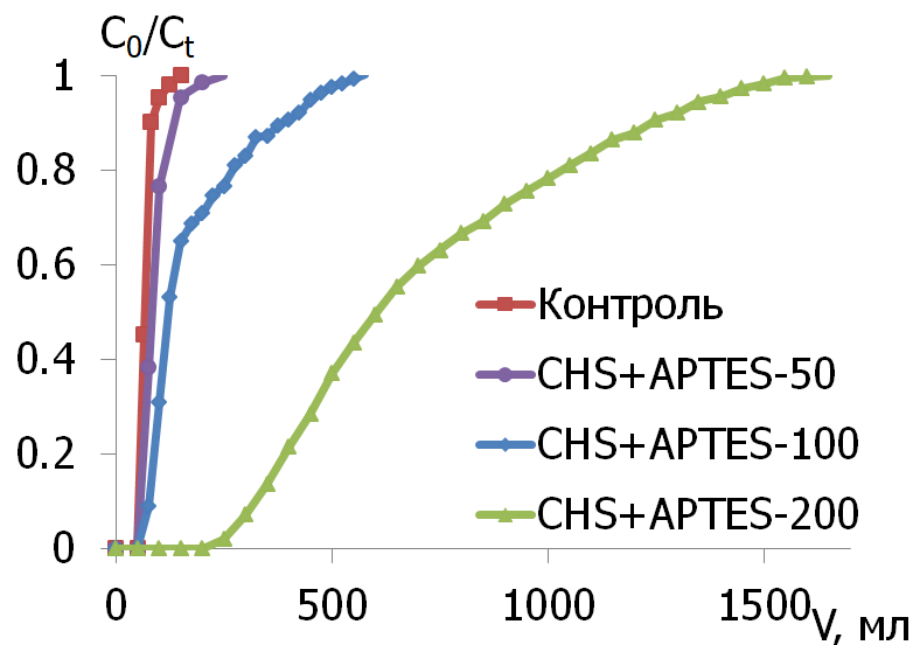
ИНЪЕКЦИОННАЯ УСТАНОВКА ГУМИНОВОГО ПРБ И СОРБЦИЯ АЗОКРАСИТЕЛЯ



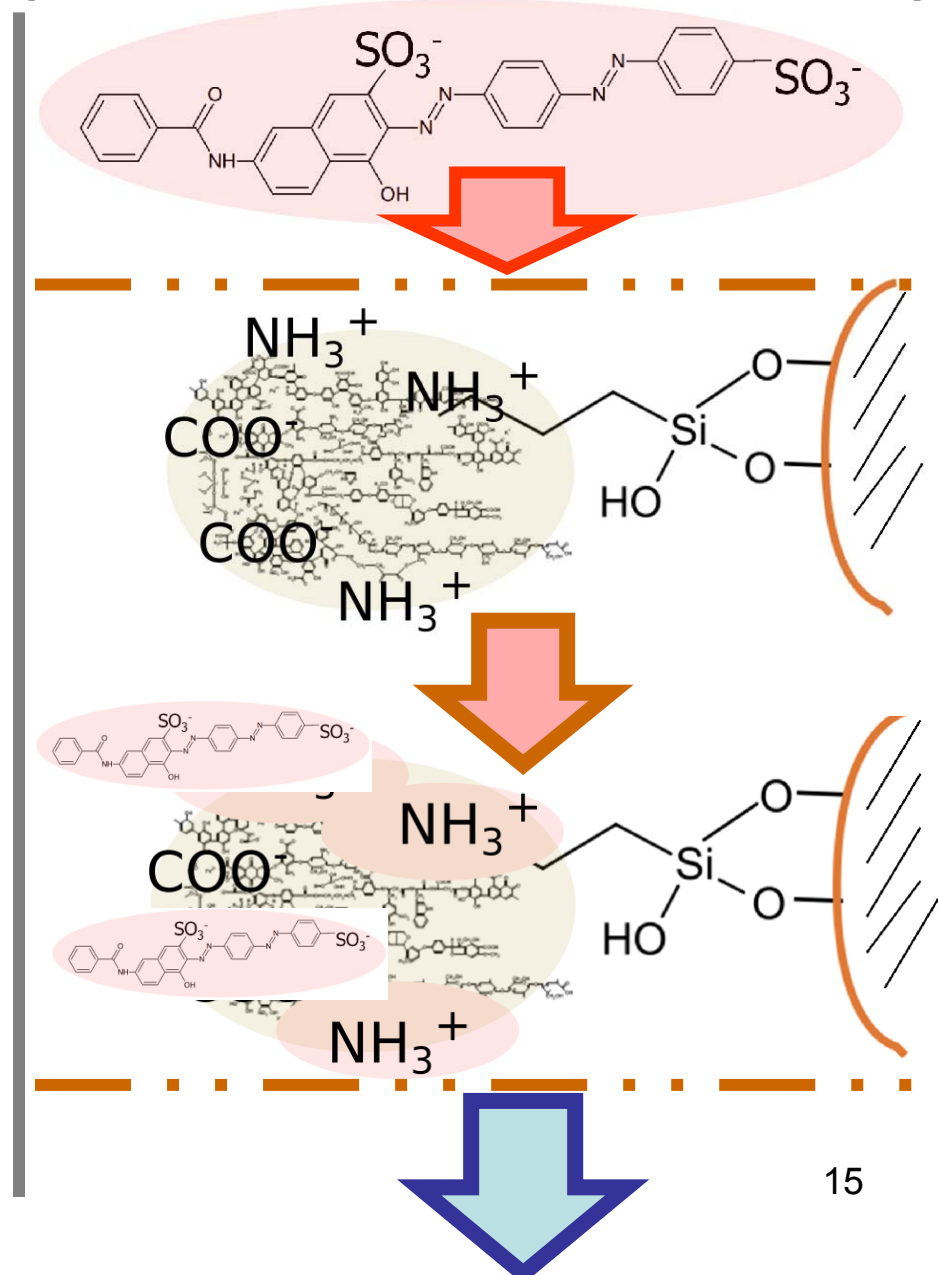
Volikov et al. RSC Advances 2016, 6, 48222-48230.



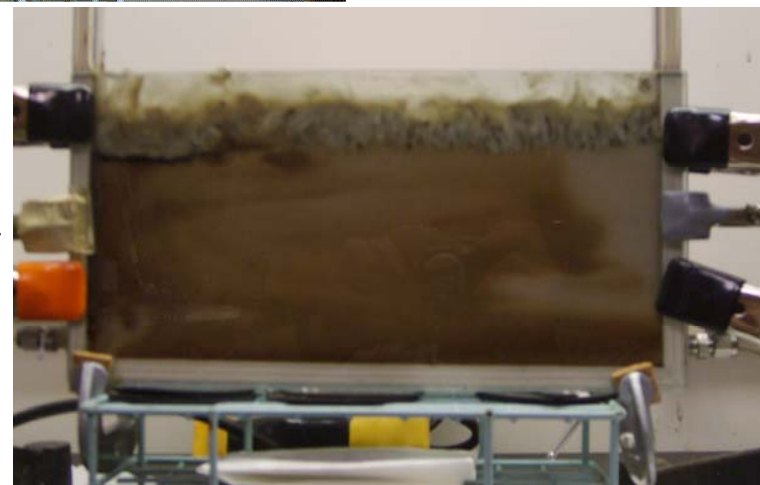
Сорбция азокрасителя прямой красный 81 на ССГ комплексах, иммобилизованных на песке



Препарат	$q_0(\text{Th})$, г/кг
Контроль	14 ± 2
CHS+APTES-50	12 ± 2
CHS+APTES-100	30 ± 3
CHS+APTES-200	133 ± 15



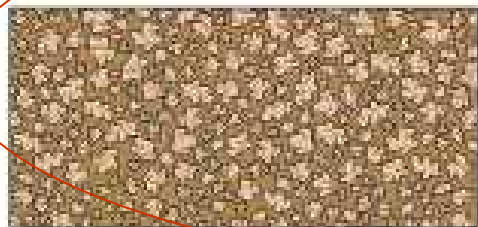
УСТАНОВКА ГУМИНОВЫХ ПРБ В МОДЕЛЬНЫХ 2D-БОКСАХ



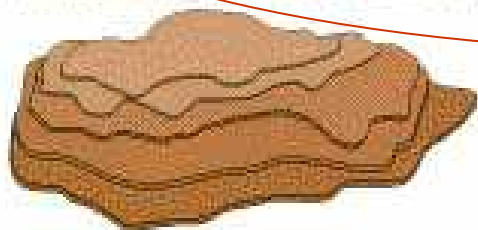
pH 10, ГВ 2.5 %, SiO_2 0.50 M

СТРУКТУРА ПОЧВЫ

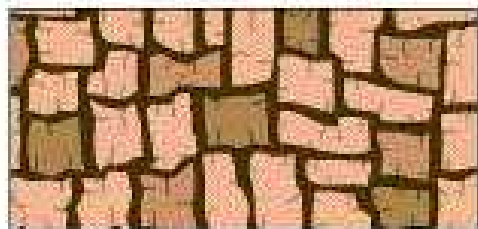
Плодородный слой



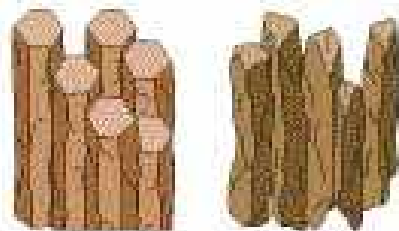
Crumb or granular



Platy



Blocky



Prismatic
or columnar



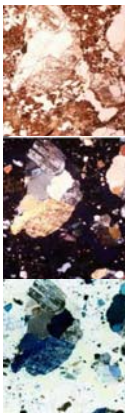
Credit to: <http://www.gf.uns.ac.rs/~wus/wus07/web6/2/soil%20structure.jpg>

Структура плодородного слоя: структурные отдельности

- Микроагрегаты $< 0,25$ мм
- Мезоагрегаты $0,25 - 10$ мм
- Макроагрегаты > 10 мм

Размер имеет значение:

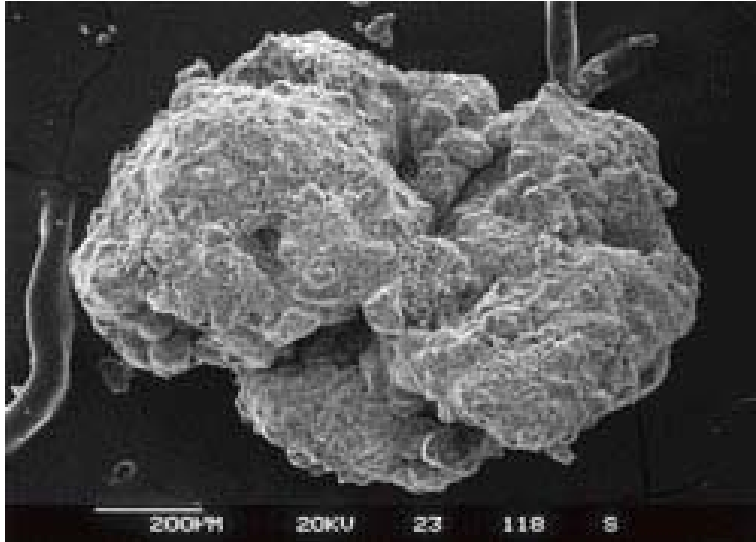
в плодородной почве преобладают
мезоагрегаты, получившие название
«агрономически ценные агрегаты»



Водопрочность агрегатов – еще одно неперемнное условие их агрономической ценности



Сборка почвенных агрегатов



?

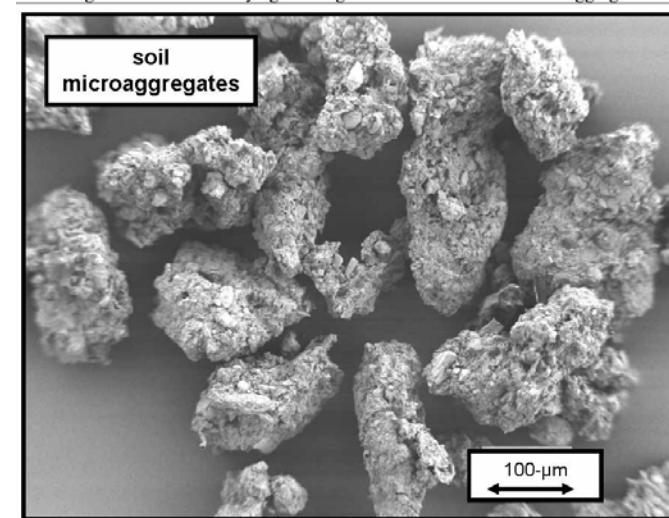
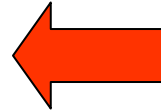
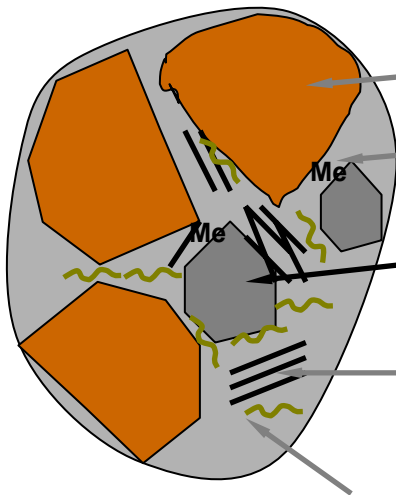


Fig. 1. Representative soil microaggregates.

Строение микроагрегата



Песок (0,05-2мм) - кварц

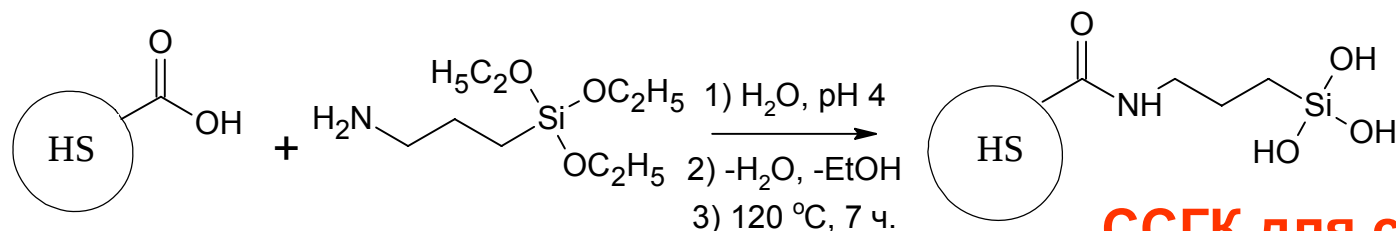
Ионы, оксиды и гидроксиды (Ca, Fe, Al, Si)

Пыль (0,002-0,05 мм) – полево шпат

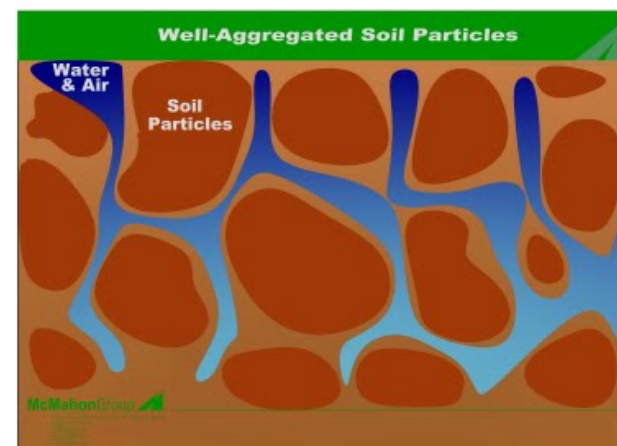
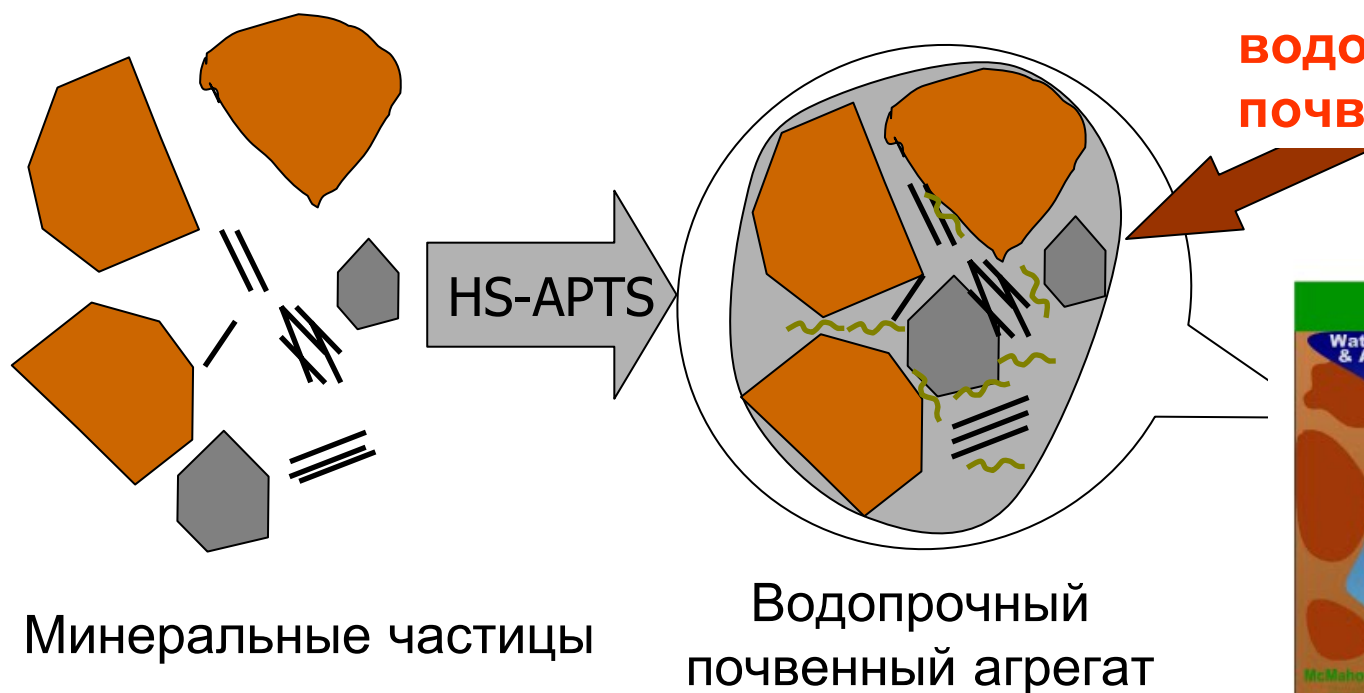
Глина (<0.002 мм) – каолинит, смектиты, слюды

Органическое вещество

ПРИМЕНЕНИЕ СИЛАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЧВ

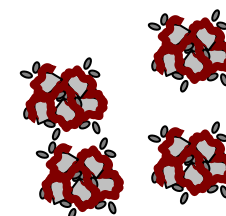
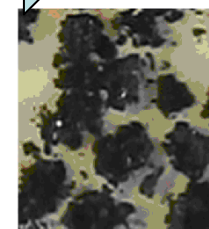
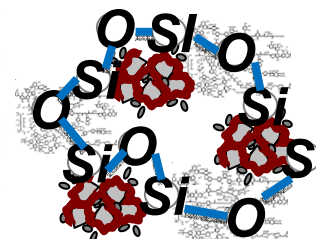
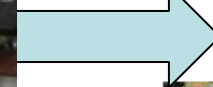
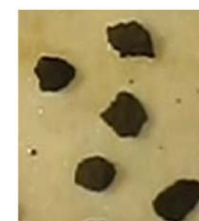


**ССГК для сборки
водопрочных
почвенных агрегатов?**



Volikov et al. *Catena* 2016, 137, 229-236

Иммобилизация ССГ комплексов на почвенных агрегатах конструкторозема для повышения водопрочности



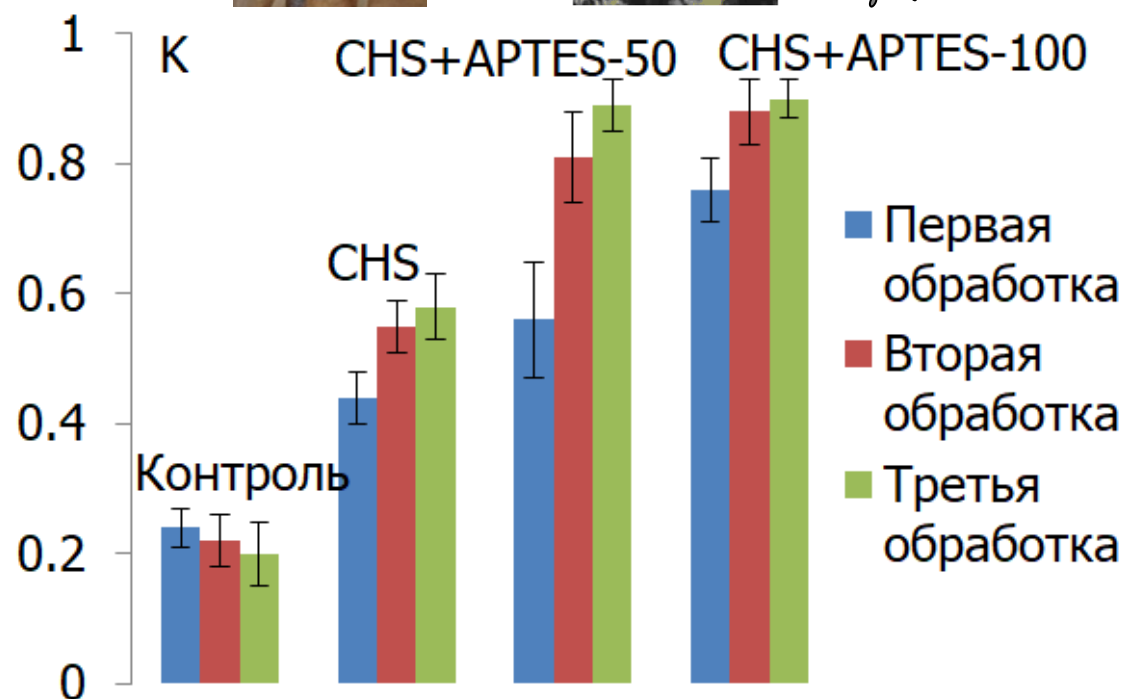
Коэффициент водопрочности по Андрианову

$$K = \frac{\sum_{n=1}^9 (c - a) * (\frac{n}{10} + 0.05) + b}{c}$$

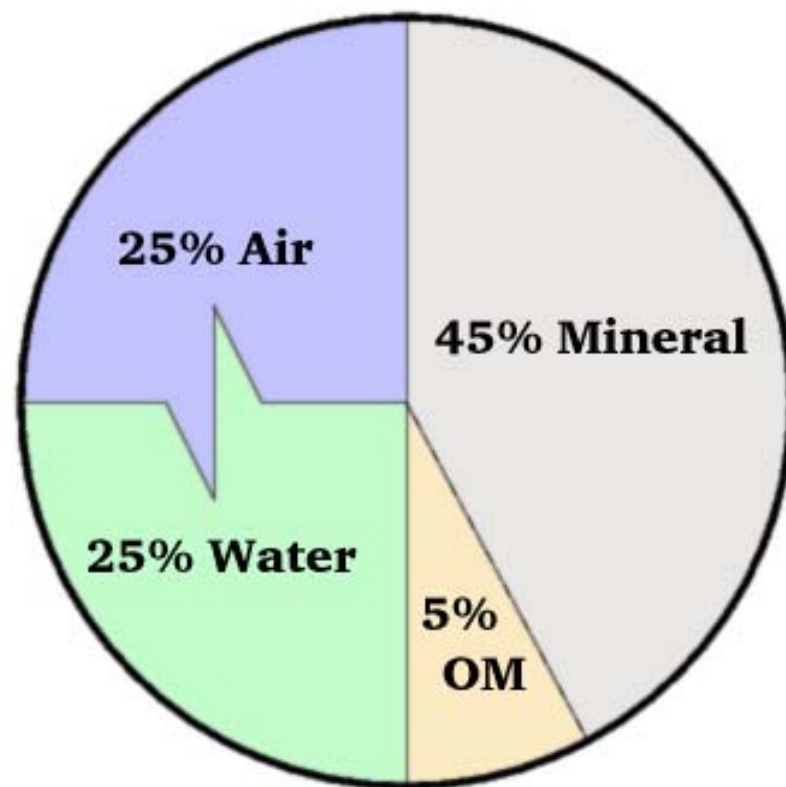
a – распавшиеся агрегаты за минуту,

b – распавшиеся агрегаты

c – общее количество агрегатов



Состав почвы

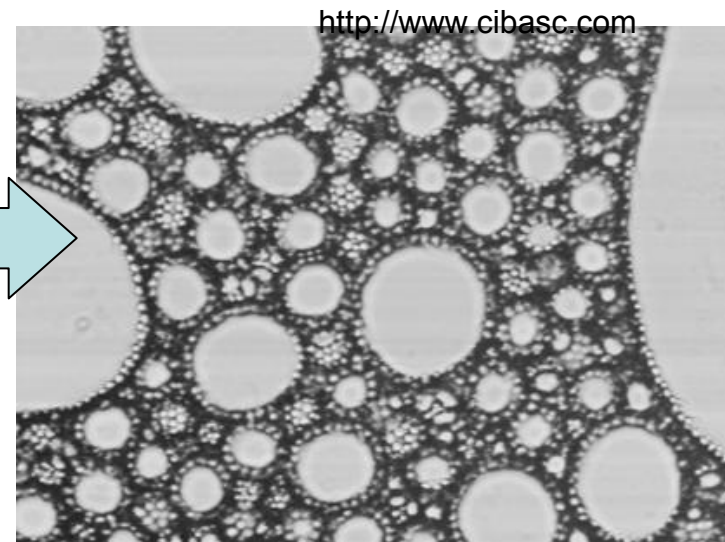
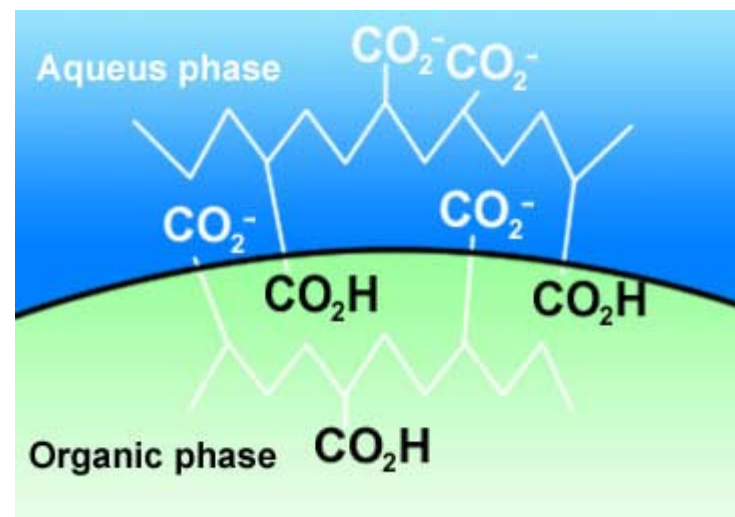


Объемные проценты



Эмульсии Пикеринга

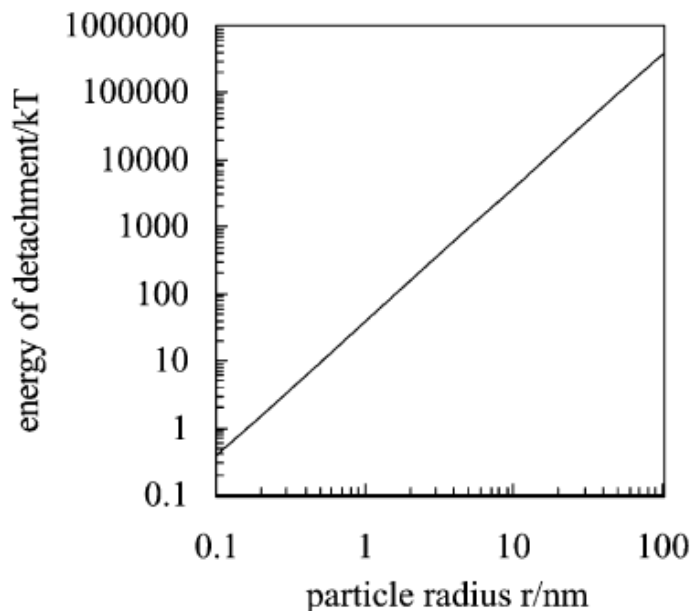
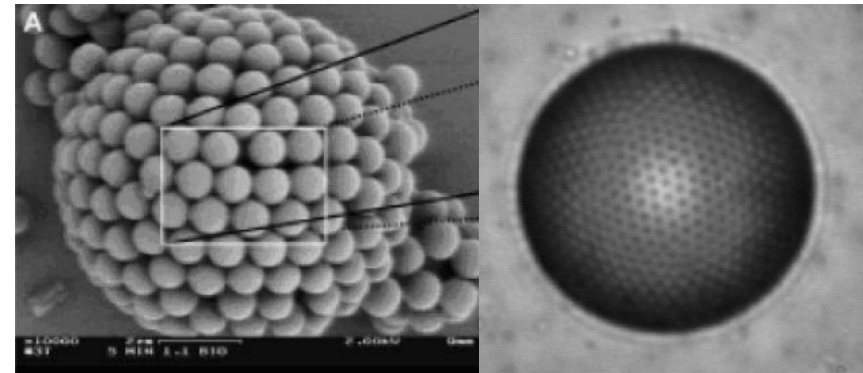
- Эмульсии
 - Капельная дисперсия одной жидкости в другой
 - Состоит из трех фаз
 - Жидкость А, Жидкость В, эмульгатор -
 - Обычно детергент для ситуации: масло в воде
- Эмульсии Пикеринга
 - Твердые частицы служат стабилизаторами эмульсии



http://tiltongroup.cheme.cmu.edu/index_files/image018.jpg

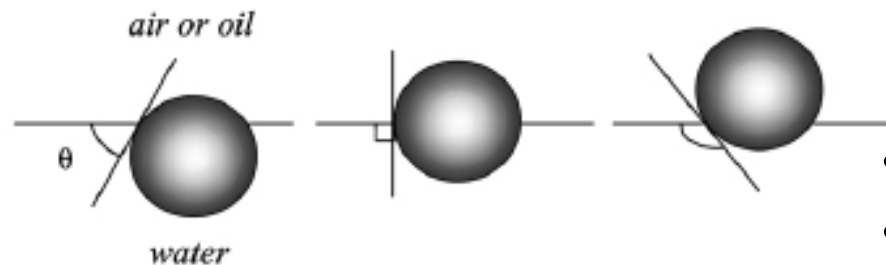
Частицы – стабилизаторы эмульсий Пикеринга

- Критерии
 - Размер
 - Содержание тв. ч-ц
 - Часть фазового объема



- Примеры
 - Оксид алюминия w/o
 - Глина o/w
 - Кристаллы воска w/o
 - Оксид магния w/o
 - Трисиликат магния w/o
 - Оксид титана (модиф-й) o/w, w/o
 - Оксид кремния o/w
 - Оксид олова o/w

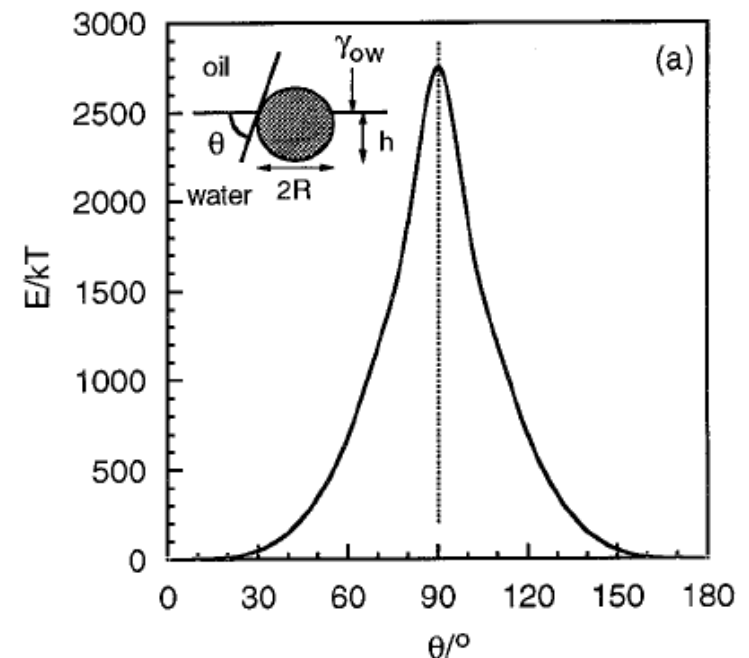
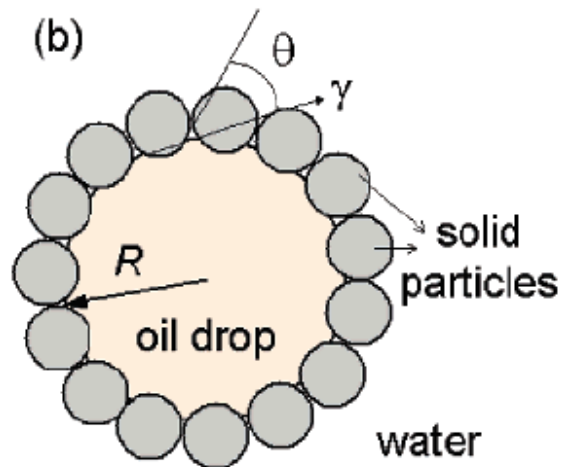
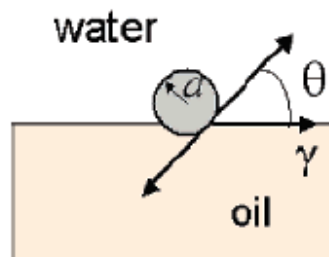
КРИТЕРИИ К ЧАСТИЦАМ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ: частичное смачивание обеими фазами



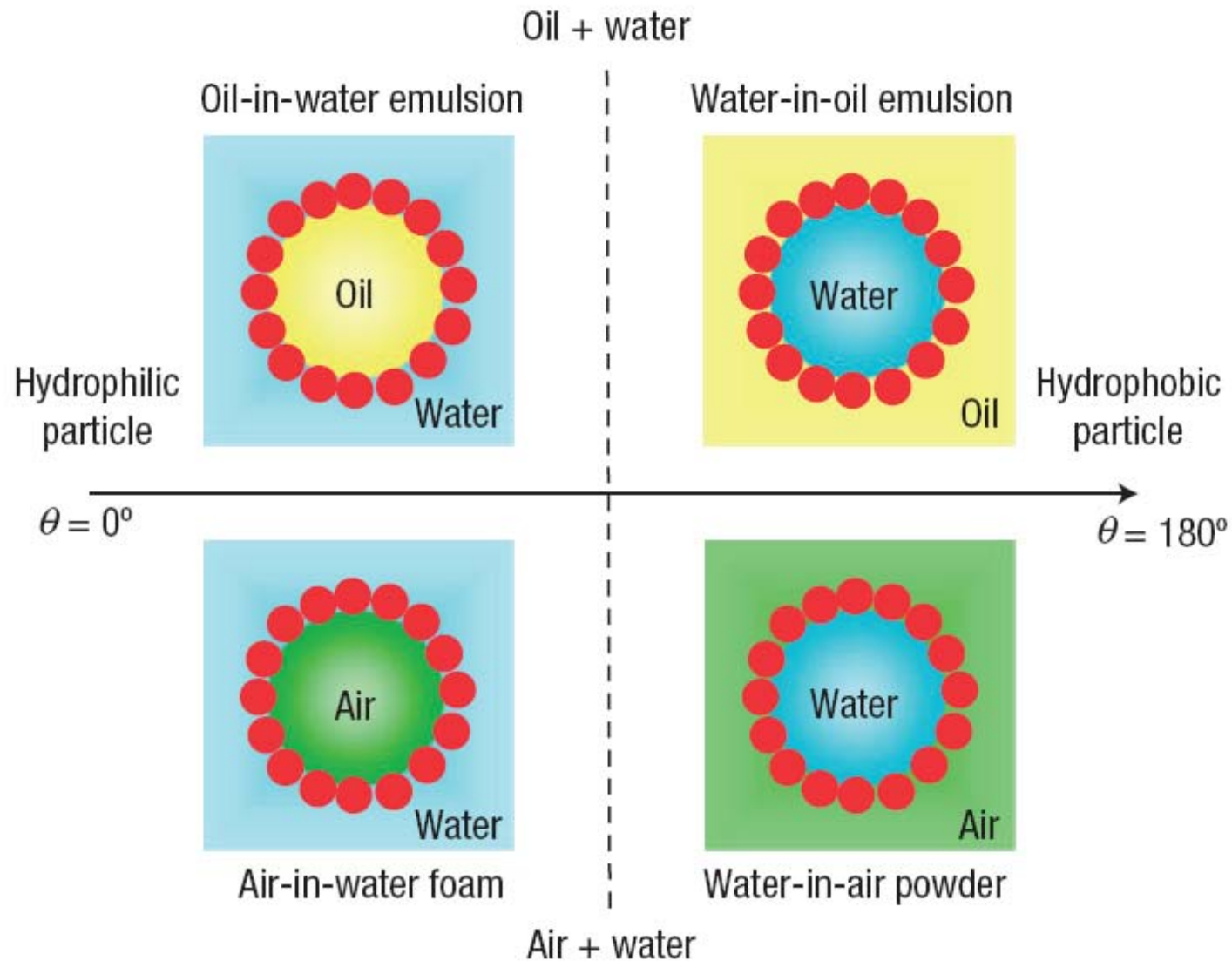
- $\theta < 90^\circ$, гидрофильные , о/в эмульсия
- $\theta > 90^\circ$, гидрофобные, в/о эмульсия
- $\theta = 90^\circ$, максимальная стабилизация



(a)

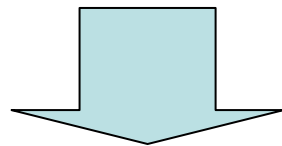


ПРЯМЫЕ И ОБРАЩЕННЫЕ ЭМУЛЬСИИ



Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water

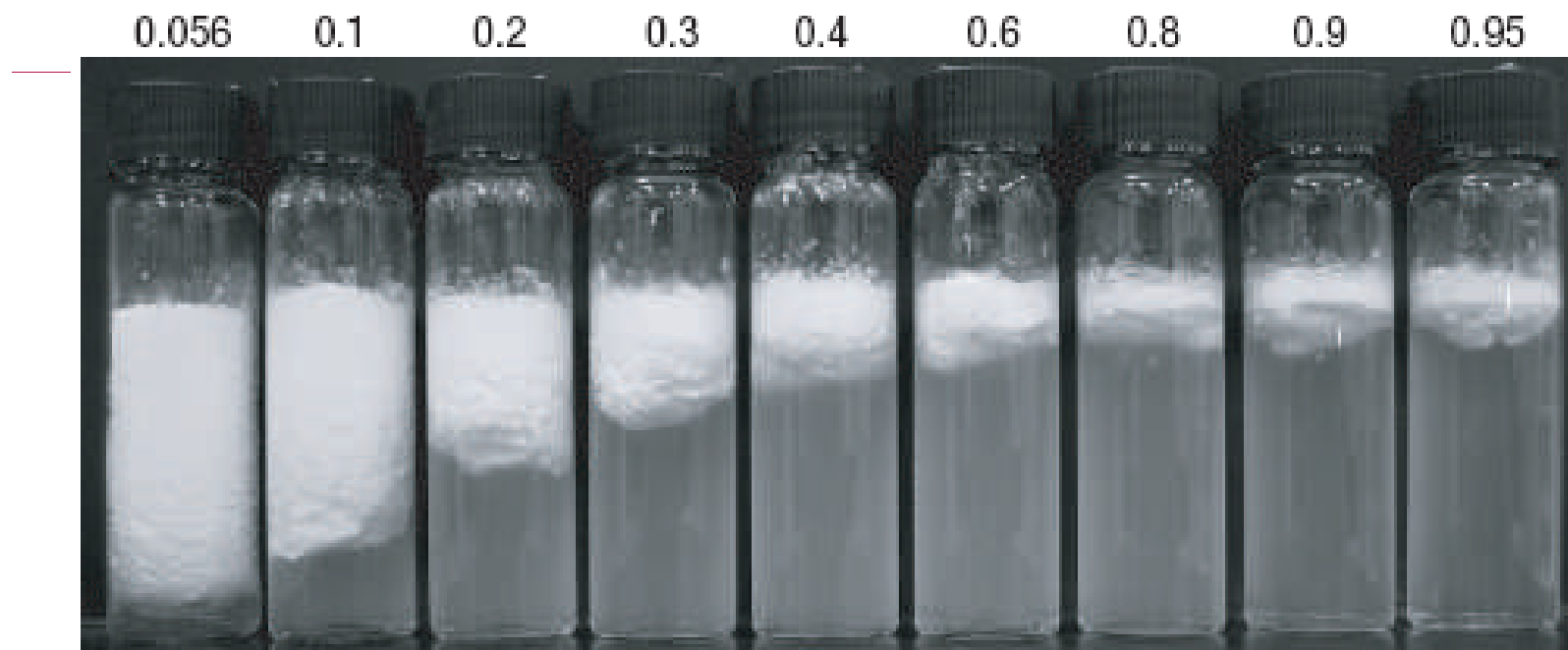
*by B.P. Binks and R. Murakami, Nature Materials,
2006, 5, 865-869 www.nature.com/naturematerials*



Получение «сухой воды»

Исследованная система представляла собой
плавленный аэросил (SiO_2), поверхность которого
метилировали для контроля гидрофобности

Катастрофическое обращение дисперсной системы, стабилизированной твердыми частицами, при изменении соотношения воздух:вода

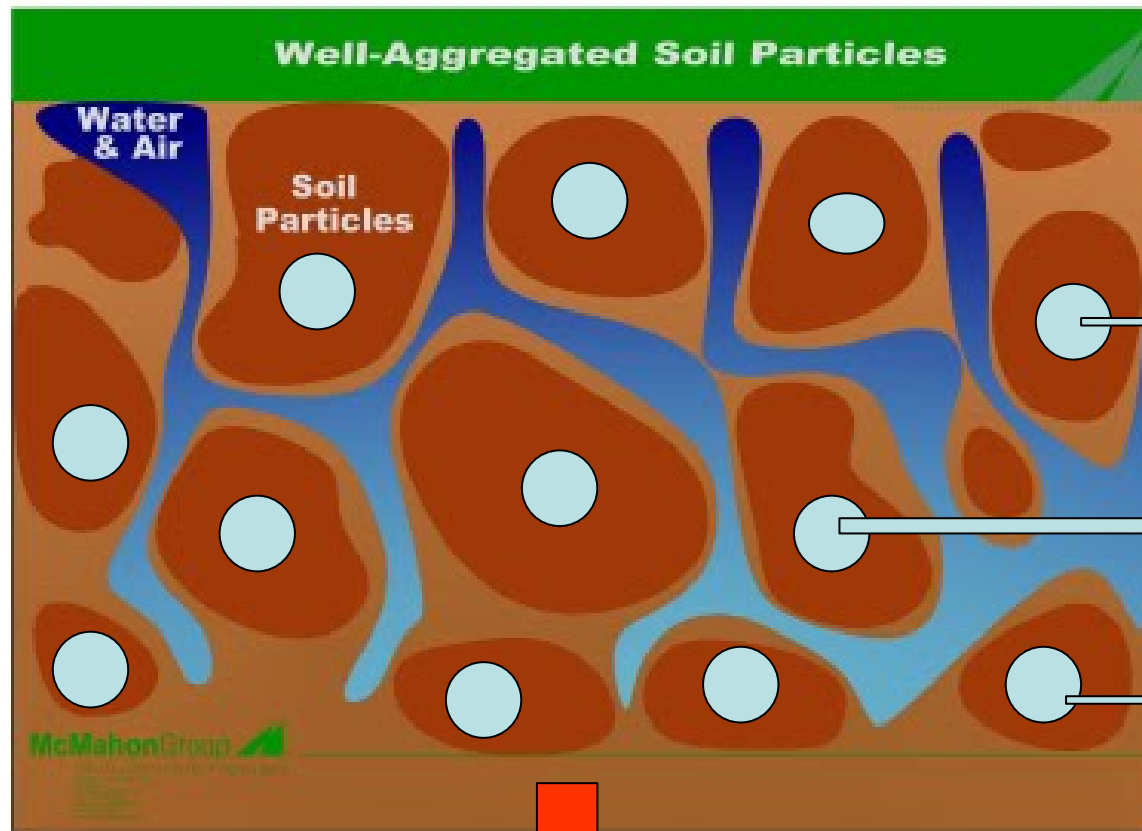


1 cm

Суфлеподобный материал,
образованный при соотношении
воздух:вода = 0.2

Частицы обладали 14% SiOH групп 29

ХОРОШАЯ СТРУКТУРНАЯ ПОЧВА С ПОЗИЦИЙ ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА



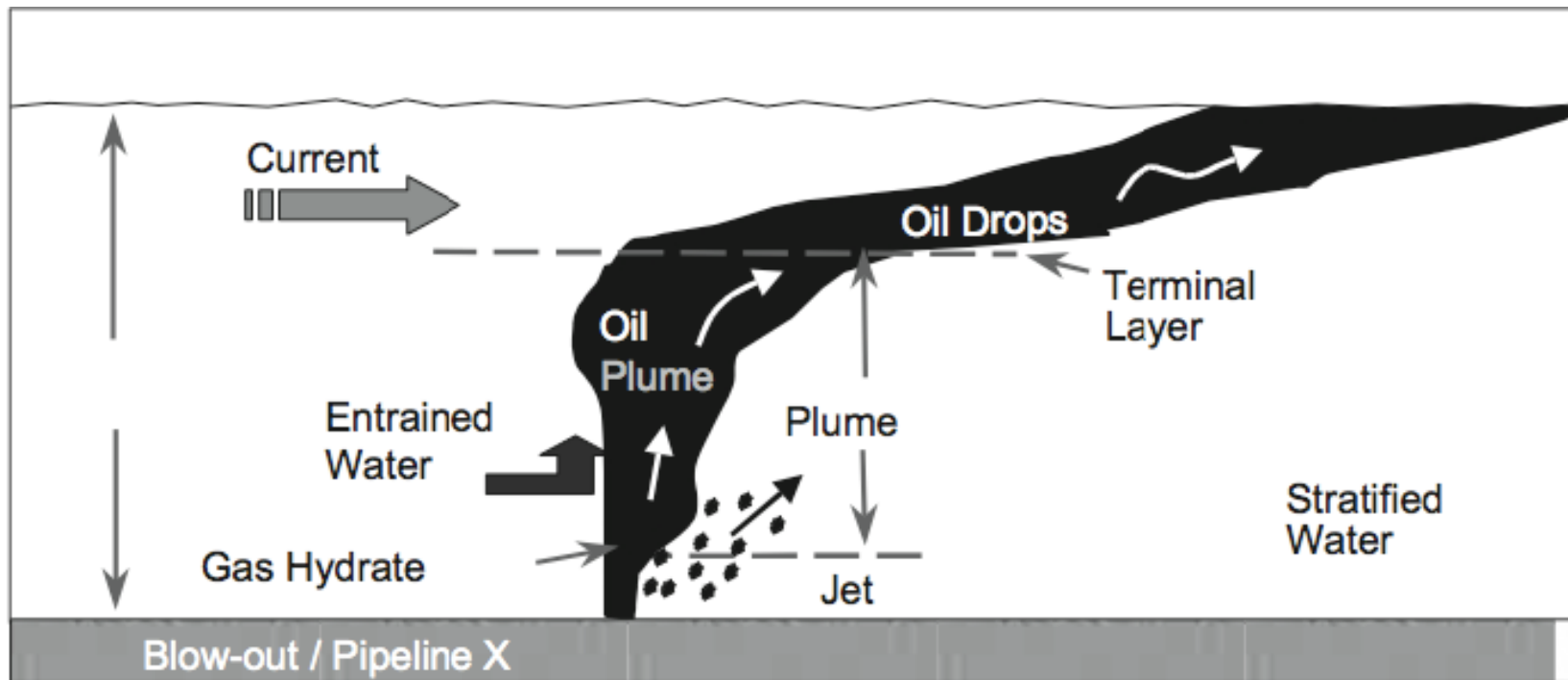
В каждом
почвенном
агрегате –
капля воды

Почву можно рассматривать как эмульсию воды в воздухе,
стабилизированную органоминеральным комплексом

Gulf of Mexico: May-June, 2010

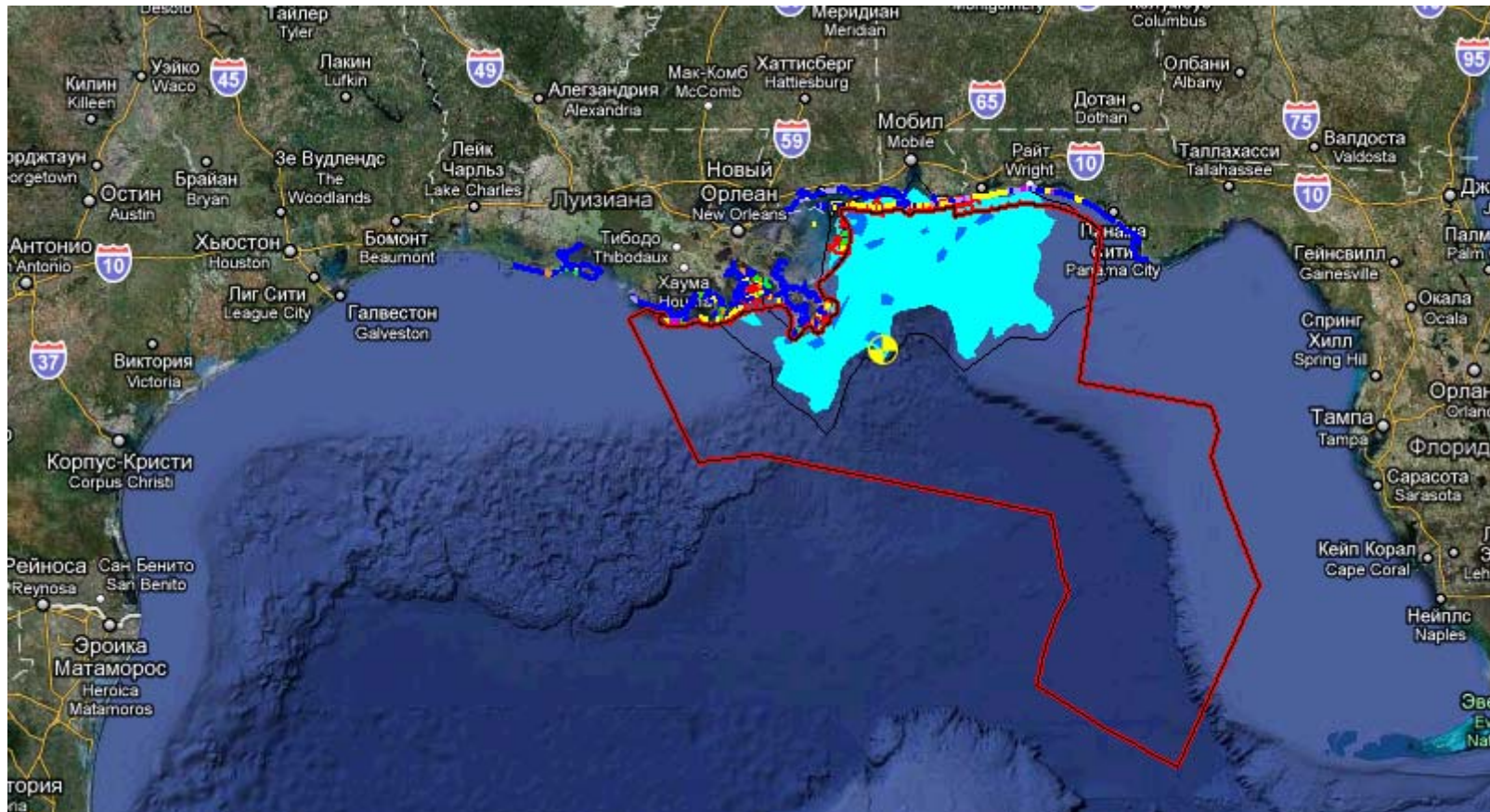


Oil flume in the Gulf

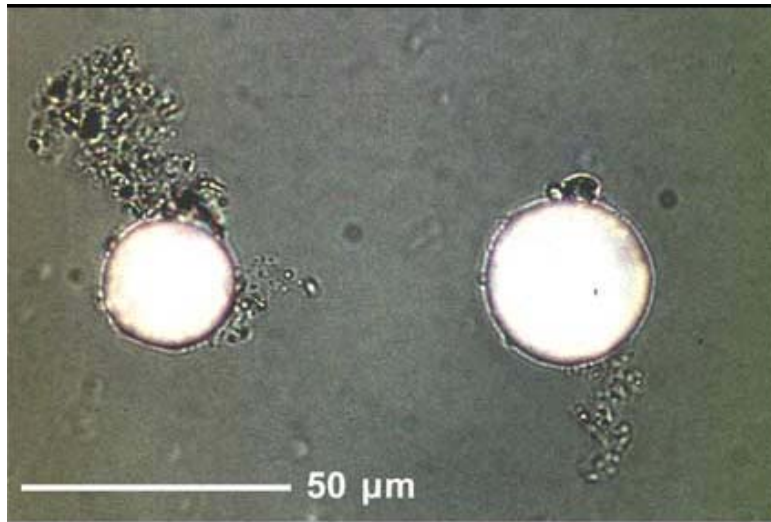


topic: Delute of oil highlights research and technology needs for oil
by Dr. Samantha Joe (UGA), June 9th, 2010

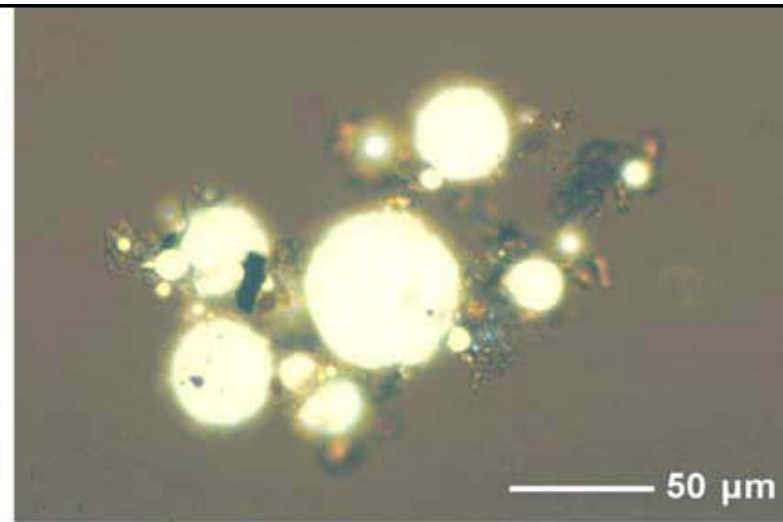
Oil spill approaching shorelines entering coastal waters rich in suspended matter



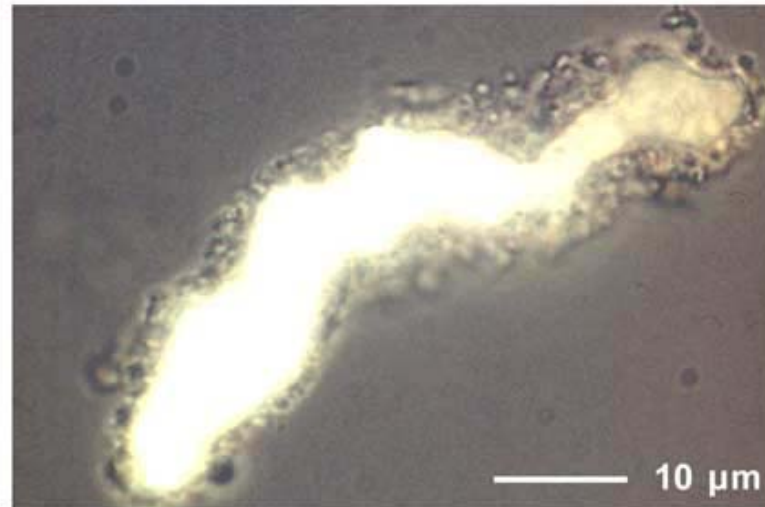
Oil-suspended matter aggregates (OSA): Pickering oil in water emulsions



(a)



(b)



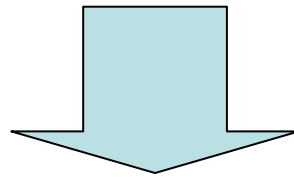
(c)

*A. Khelifa et al.,
Mar. Environ. Res. 59
(2005) 235–254*

OSA- dominating oil cleansing mechanism in coastal waters

Juan Sun and Xilai Zheng. A review of oil-suspended particulate matter aggregation—a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment

J. Environ. Monitoring, 2009, 11, 1801–1809 |



Clay-humic complexes can be used as novel generation of **environmentally sound solid dispersants** free of synthetic surfactants and solvents

Area of application – shoreline with high mixing energy

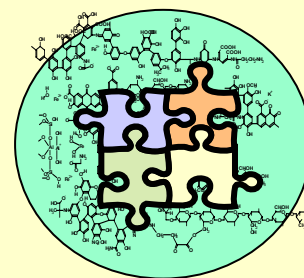
Выводы

- Новая концепция природоподобных технологий позволяет воссоздавать водопрочные почвенные агрегаты как контейнеры для воды, стабилизированные органо-минеральными гуминово-глинистыми комплексами
- Это открывает целый спектр применений гуминово-глинистых взаимодействий в биомедицинских, аграрных и природоохранных технологиях

ИННОВАЦИОННЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ, СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО, МЕДИЦИНА

- Мелиоранты
- Биосовместимые пленки
- Элиситоры
- Микроудобрения
- Энтеросорбенты
- Иммуномодуляторы
- Антиоксиданты

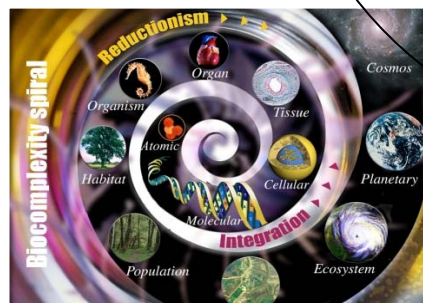
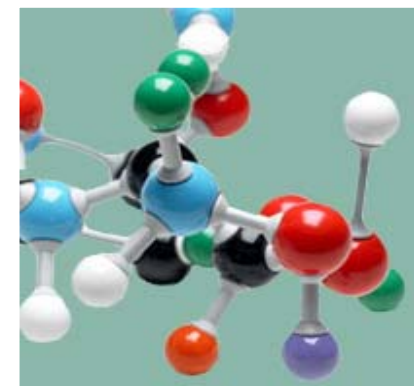
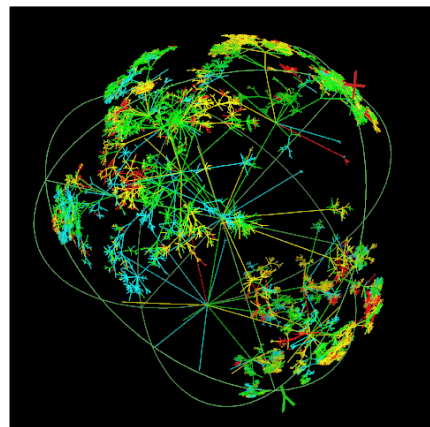


ПРИРОДООХРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Адгезивные инъекционные материалы
- Хелатирующие агенты
- Редокс-медиаторы
- Детоксиканты
- Сорбенты



ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ГУМИНОВЫХ СИСТЕМ



Благодарности: Научная группа МГУМУС

