

Rezumatul tezei de doctorat

CONTROLUL CHIMICO-ANALITIC AL ACIZILOR HUMICI DIN PRODUSELE NATURALE

**Coordonator științific,
Prof. dr. Alexandru Popescu**

**Doctorand,
Irina Daniela Nicolăescu**

În teza de doctorat intitulată „Controlul chimico-analitic al acizilor humici din produsele naturale” se face o descriere detaliată a substanțelor humice existente în produsele naturale (lignit, turbă, compost).

Lucrarea cuprinde 135 de pagini, este structurată în două părți distincte (partea teoretică și partea experimentală), conține un număr de 54 de figuri, 6 tabele și 113 referințe bibliografice.

Partea teoretică comprimată în 41 de pagini prezintă sinteza unei documentări științifice în domeniu pe ultimii ani.

Clasa de compuși naturali denumită generic „Grupa acizilor humici” prezintă un interes deosebit, fiindcă constituie elementul de legătură între substanța vegetală și cărbuni. Acizii humici sunt foarte răspândiți în natură și provin din resturile organice ale vegetalelor și organismelor vii care sunt supuse unor transformări biochimice complexe. Concentrația mare de acizi humici existenți în cărbunii humici se datorează în primul rând concentrării acestora în timpul incarbonizării materialului genetic în condiții anaerobe stricte în timp îndelungat. Complexitatea și diversitatea acestor produși

naturali sunt strâns legate de natura materialului genetic și de condițiile de formare, iar caracterizarea acizilor humici a impus în primul rând o separare și purificare a acestora.

Partea documentară cuprinde o introducere în cunoașterea substanțelor humice a căror clasificare este descrisă într-un mod științific bine sintetizat. Sunt trecute în revistă principalele tipuri de substanțe humice a căror clasificare este făcută amănunțit. Partea teoretică cuprinde date referitoare la cercetarea bibliografică privind substanțele humice punând accent pe formarea substanțelor humice în sol, structura acestora, utilizarea acizilor humici, precum și un studiu privind determinarea cantitativă a susbtanțelor humice. Din aceste studii întreprinse se deduce precizarea că fiecare din aceste metode nu poate da decât o parte din informație și numai ansamblul rezultatelor de la toate metodele poate furniza o imagine completă a fenomenelor și proprietăților.

Partea de documentare cuprinde un număr de 90 de trimiteri bibliografice.

Partea originală a lucrării începe cu prelevarea și caracterizarea probelor, obținerea și purificarea acizilor humici din produsele naturale, analiza acestora atât prin metode clasice cât și prin metode instrumentale moderne. Partea experimentală a continuat printr-un studiu privitor la influența substanțelor humice asupra activității antioxidante a solului și capacității de schimb cationic, în vederea valorificării rezultatelor experimentale pentru obținerea fertilizanților organo-minerali pe bază de lignit.

Acizii humici sunt substanțe macromoleculare, heterociclice, condensate, cu grad de polimerizare diferit și funcțiuni organice multiple și complexe.

Din punct de vedere chimic, acizii humici se caracterizează prin prezența nucleelor aromatice policondensate și prin caracterul acid datorat grupelor carboxil, hidroxilului fenolic și grupelor metoxidice.

Prelevarea probelor am făcut-o în conformitate cu instrucțiunile standardizate privind colectarea și prelucrarea probelor medii reprezentative.

Pentru determinările experimentale am folosit probe de căbuni cu granulația sub 50 μ .

Obținerea acizilor humici din produsele naturale am realizat-o prin extracție cu solvenți. În cadrul acestui studiu, am constatat că folosirea acidului formic nu este recomandată la solurile cu conținut mare de Co, Fe, Al și alți componenți anorganici solubili în acid formic, deoarece impurifică materia organică extrasă și din care nu mai pot fi separați, randamentul de extracție fiind de 53%. Când am folosit agenți de chelatare pentru extracția acizilor humici, rezultatele obținute au fost sub așteptări și mulțumitoare doar pentru anumite tipuri de sol.

În cazul extracției cu soluție alcalină apare reacția de degradare oxidativă a anumitor constituenți în condiții de agitare la temperatură și timp lung de extracție. Cu cât soluția este mai alcalină și perioada de extracție mai lungă, schimbările chimice ale materialelor însoțitoare, în special argile sunt mai mari și implicit eroarea determinărilor acizilor este mai mare din cauza impurificării.

pH-ul optim de lucru este 7, pH la care sunt înlăturate complet modificările aluminosilicaților atât de frecvente la extracția alcalină.

Purificarea acizilor humici obținuți prin extracție am realizat-o prin repetarea metodelor de purificare uzuale: extracție, precipitare, filtrare.

Analizele efectuate în cadrul studiului întreprins arată că lignitul cu conținut ridicat în componentă xiloidică este sărac în acizi humici

extractibili în mediu bazic. Având în vedere că straturile exploatabile de lignit conțin cantități variabile de cărbune xilitic, pentru prelucrarea pe direcția obținerii de îngrășăminte organo-minerale cu conținut ridicat în acizi humici, recomand straturile sărace în această componentă petrografică ținând cont și de proprietățile acesteia (rezistența mărită la mărunțire, greutatea specifică mai mică, coeficientul de frecare mai mic, etc).

Analiza cromatografică efectuată pe un cromatograf Finnigan-Surveyor arată că humații de potasiu standard și humații de potasiu obținuți prin extracție prezintă un singur pic cu intensitatea maximă în jurul valorii de 1,667 minute, pic asemănător cu cel observat la humații de potasiu standard (Fig. 31).

Analiza spectrofotometrică efectuată pe un spectrofotometru Carry 50 arată că acizii humici standard și acizii humici obținuți experimental prezintă spectre UV-VIS cu maxim de absorbție la aceeași lungime de undă ce variază între 200 și 400 nm (Fig. 33 și 34).

În continuare am folosit analiza termică pentru a caracteriza lignitul din mina Rovinari. În acest scop am utilizat derivatograful Diamond TG/DTA Perkin-Elmer, iar datele experimentale le-am prelucrat utilizând softul Pyris. Am analizat influența diferiților compuși (aromatici, acizi organici, alcani, cetone, heterocicluri) asupra stabilității termice a acizilor humici din lignit, precum și cinetica descompunerii lor oxidative.

Lignitul din mina Rovinari, conține 11-12% apă de îmbibare. Până la 105°C (Fig. 36), termogramele indică pierderea apei absorbite (primul pic endoterm în curbele DTA și DSC), urmată până la 110 °C de eliminarea apei structurale. Restul de apă de 2-3% se datorează funcțiunilor organice. Piroliza grupărilor carboxilice și a catenelor mici (cunoscute ca „volatile”) are loc în intervalul de temperatură cuprins între 200 și 320°C. Începutul

arderii carbonului se poate evidenția din curbele termice și calorice diferențiale între 320 și 550°C. Peste 500°C, curba DTG indică două reacții exoterme, corespunzătoare descompunerii oxidative a rășinilor și a materialelor metal-sulfidice. La sfârșitul investigației neizoterme, pe la 650°C rămâne un reziduu de aproximativ 30,5%.

Am studiat în continuare curbele termoanalitice ale descompunerii neizoterme ale humaților de amoniu extrași din lignitul din mina Rovinari (Fig. 37) precum și ale humaților de potasiu, în aceleași condiții. Comparativ cu descompunerea termică a humaților de amoniu, procesul de descompunere a humaților de potasiu este mult mai simplu datorită absenței grupărilor amoniu (Fig. 38).

Curbele termoanalitice ale materiei cărbunoase separate din humații de potasiu (Fig. 40) păstrează caracteristicile lignitului brut dar concentrează o cantitate mai ridicată de oxizi și carbonați, care reacționează endoterm (620-700°C). Datorită conținutului scăzut în compuși organici ai materiei cărbunoase, restul obținut (58%) este mai mare decât cel obținut după tratamentul termic al lignitului de Rovinari (30,5%).

Partea anorganică, separată în masa cărbunoasă și numită steril a evidențiat picuri exoterme DTA și DSC (Fig. 41) caracteristice comportării termice a compușilor organici și cocsului. Greutatea rezidului după calcinarea sterilului (43%) ar trebui să fie mai mare decât cea după arderea materiei cărbunoase (52%). Explicația acestor comportări constă în faptul că în agregatul de steril, cărbunele a fost acaparat și este eliberat doar la temperaturi mai mari de 600°C și depinde de creșterea presiunii și granulației.

În continuare, am studiat influența substanțelor humice asupra activității antioxidante a solului, în vederea valorificării experimentale pentru

obținerea fertilizanților organo-minerali pe bază de lignit. Alături de proprietatea humusului de a reprezenta rezerva de material nutritiv a solului, capacitatea antioxidantă a acestuia reprezintă un factor important în desfășurarea activității vegetative a plantelor cultivate. Activitatea antioxidantă a humusului este dată de prezența substanțelor polifenolice care iau naștere în sol în urma degradărilor chimice, biochimice și enzimatic.

Prezența pirogalolului și a acidului galic în compoziția humusului, alături de produșii fenolici care aparțin grupelor de compuși C₆- C₁ rezultați în urma activității de degradare enzimatică a ligninei contribuie semnificativ la activitatea antioxidantă a humusului.

Analiza spectrofotometrică a condus la o valoare a activității antioxidante de 27%, activitate dată numai de substanțele solubile în apă. Aceste substanțe sunt constituite din acizii humici (acid fulvic), substanțe intermediare de descompunere a resturilor organice care participă la formarea acizilor humici, a compușilor aromatici de tipul polifenolilor (3,57%) rezultați din degradarea ligninei și a aminoacizilor proveniți din hidroliza substanțelor proteice.

Am constatat că prezența pirogalolului și a acidului galic contribuie în mod semnificativ la activitatea antioxidantă a materialului humic.

Din studiile întreprinse am constatat că substanțele humice (acidul humic și acidul fulvic) intervin în procesele redox, în procesele radicalice, iar capacitatea lor antioxidantă a fost folosită pentru evaluarea acestor proprietăți. Am constatat că această capacitate antioxidantă este o caracteristică cantitativă a eficienței substanțelor humice de a capta (inactiva) speciile reactive ale oxigenului.

Având în vedere rezultatele experimentale obținute cu ocazia studiului întreprins, acestea mi-au permis valorificarea pentru obținerea fertilizanților

organo-minerali pe bază de lignit. Aceasta s-a realizat în cadrul S.C. Chimenerg S.A. Craiova pe o stație pilot (Fig. 53) atât prin metoda umedă cât și prin metoda uscată.

Obținerea îngrășămintelor organo-minerale după metoda umedă a decurs în principal la fel ca la cea uscată, cu diferența că masa de lignit trebuie să rămână suficient de fluidă în reactor. Fluiditatea trebuie menținută printr-o agitare permanentă, prin folosirea acidului fosforic în concentrație mică și prin folosirea cărbunelui umed, iar dacă este cazul prin adăugare de apă.