

INFLUENCE OF CHEMICAL MODIFICATION ON THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF ORGANOMINERAL COMPOSITE MATERIALS

U.Zh. Dzhusipbekov¹, G.O. Nurgalieva^{1*}, Z.K. Bayakhmetova¹, Hamdi Temel²

¹JSC A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan

²Dicle University, Turkey

*E-mail: N_gulzipa@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The structure characteristic and polyfunctionality of humic substances makes it possible to obtain new products by chemical modification. *The aim of this work* is to study the regularities of sodium humate modification processes with phosphogypsum and phosphogypsum with polyacrylamide (PAA) mixture, to establish the composition and properties of obtained organomineral composite materials. *Methods.* Chemical analysis, infrared spectroscopy, differential thermal analysis and scanning electron microscopy. *Results and discussion.* The possibility of obtaining new types of products by modifying sodium humate with phosphogypsum and its mixture with PAA is shown. The dependence of the composition and properties of obtained organomineral composite materials on the modifier nature has been revealed. The chemical modification has been shown to increase the content of COOH groups to 0.24 mg-eq/g, phenolic OH groups to 1.83 mg-eq/g, total pores to 0.44 cm³/g, static exchange capacity to 27.25 mg-eq/g, P₂O₅ to 1.34%, nitrogen up to 1.71% and the humic acid yield - up to 42.83%. The reaction between sodium humate and phosphogypsum proceeds leads to an increase in the content of total, digestible and water-soluble forms of P₂O₅. *Conclusion.* It has been established that the use of phosphogypsum for humic substances modification contributes to the phosphorus production waste processing. Organo-mineral materials obtained by modifying sodium humate acquire growth-stimulating, fertilizing, reclamation, water-retaining, and sorption properties. The complexity and multi-component composition of synthesized compositions is determined by DTA, IR, SEM methods. It has been shown that when sodium humate is modified with phosphogypsum, ion exchange reactions and complex formation occur.

Key words: sodium humate, phosphogypsum, polyacrylamide, chemical modification, organomineral composite materials, carboxyl and phenolic group, ion exchange, complexation

**Dzhussipbekov Umirzak
Zhumasilovich**

Doctor of Technical Sciences, Professor. E-mail: jussipbekov@mail.ru,
ORCID: 0000-0002-2354-9878

**Nurgalieva Gulzipa
Oryntaevna**

Doctor of Chemical Sciences. E-mail: N_gulzipa@mail.ru, ORCID:
0000-0003-2659-3361

**Bayakhmetova Zamira
Kenesbekovna**

Candidate of Chemical Sciences. E-mail: zamirabkz@mail.ru, ORCID:
0000-0001-7261-2215

Hamdi Temel

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of the Faculty of
Pharmaceutical Chemistry at Dicle University (Turkey), Director of the
Higher School of Natural and Applied Sciences, Head of the Research
Center "Science and Technology, Applications".

Citation: Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K., Hamdi Temel. Influence of chemical modification on the composition and properties of organomineral composite materials. *Chem. J. Kaz.*, 2023, 3(83), 98-107. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-3.2710-1185.31>

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

У.Ж. Джусипбеков¹, Г.О. Нурғалиева^{1*}, З.К. Баяхметова¹, Хамди Темел²

¹АО Институт химических наук имени А.Б.Бектурова, Алматы, Казахстан

²Университет Диджле, Турция

*E-mail: N_gulzipa@mail.ru

Резюме. *Введение.* Особенность строения и наличие обширного набора функциональных групп в сочетании с ароматическими фрагментами определяет широкий спектр химической активности гуминовых веществ, а направленная химическая модификация позволяет получать новые продукты на их основе с ценными свойствами. *Цель данной работы* изучение закономерностей процессов модификации гумата натрия фосфогипсом и смесью фосфогипса с полиакриламидом (ПАА), установление состава и свойств полученных органоминеральных композиционных материалов. *Методы.* Применяли методы химического анализа, инфракрасную спектроскопию, дифференциальный термический анализ и растворовую электронную микроскопию. *Результаты и обсуждение.* В данной работе показана возможность получения новых видов продуктов, обладающих высокой активностью химической модификацией гумата натрия фосфогипсом и его смесью с ПАА. Выявлена зависимость состава и свойств полученных органоминеральных композиционных материалов от природы модификатора. Установлено, что химическая модификация способствует увеличению содержания СООН-групп до 0.24 мг-экв/г, фенольных ОН-групп - до 1.83 мг-экв/г, суммарного объема пор - до 0.44 см³/г, статической обменной емкости - до 27.25 мг-экв/г, общего Р₂О₅ - до 1.34%, общего азота - до 1.71% и выхода гуминовых кислот - до 42.83%. Показано, что реакция между гуматом натрия и фосфогипсом протекает без ретроградации Р₂О₅, это приводит к росту содержания общего, усвояемых и воднорастворимых форм Р₂О₅. *Заключение.* Установлено, что использование фосфогипса для модификации гуминовых веществ способствует переработке отхода фосфорного производства – фосфогипса. Полученные в результате модификации гумата натрия фосфогипсом и его смесью с ПАА органоминеральные материалы приобретают ростостимулирующие, удобрительные, мелиоративные, влагоудерживающие, сорбционные и другие свойства. Методами ДТА, ИКС, РЭМ и функциональным анализом установлена сложность и многокомпонентность состава синтезированных органоминеральных композиционных материалов. Данные ИК-спектроскопии и функционального анализа показали, что при модификации гумата натрия фосфогипсом протекают реакции ионного обмена и комплексообразования.

Ключевые слова: гумат натрия, фосфогипс, полиакриламид, химическая модификация, органоминеральные композиционные материалы, карбоксильная и фенольная группа, ионный обмен, комплексообразование

<i>Джусипбеков Умирзак Жумасилович</i>	<i>доктор технических наук, профессор</i>
<i>Нурғалиева Гулзипа Орынтаевна</i>	<i>доктор химических наук</i>
<i>Баяхметова Замира Кенесбековна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Хамди Темел</i>	<i>д.х.н., профессор, декан факультета фармацевтической химии в Университете Диджле (Турция), директор Высшей школы естественных и прикладных наук, руководитель научно-исследовательского центра «Наука и техника, применения».</i>

1. Введение

Гуминовые вещества (ГВ) из-за особенностей состава и структуры, полифункциональности участвуют в различных реакциях [1-3]. Высокая химическая активность ГВ позволяет путем модификации изменить их состав и синтезировать продукты с заданными свойствами. Установлено, что механохимическая модификация гуминовых кислот (ГК) повышает

поверхностную активность ГК [4]. Авторами [5, 6] показано, что модификация ГК с H_2O_2 способствует увеличению содержания карбоксильных и карбонильных групп. Выявлена возможность использования модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом ГВ для восстановления деградированных почв [7], магнетитом ГК в качестве сорбента [8-11]. В работе [12] показано повышение биологической активности модифицированных н-бутанолом ГК. Модификация ГК по типу фенолформальдегидной конденсации с различными прекурсорами приводит к росту сорбционной емкости ГК к неорганическим и органическим токсикантам [13].

Из анализа научно-технической литературы следует, что химическая модификация ГВ позволяет получить препараты, превосходящие свойства исходных ГК. Однако подавляющее число работ по модификации ГВ включают сложный органический синтез. В связи с этим, возникает необходимость в разработке новых методов модификации ГВ.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является изучение закономерностей процессов модификации гумата натрия фосфогипсом и смесью фосфогипса с ПАА, установление состава и свойств полученных органоминеральных композиционных материалов.

2. Экспериментальная часть

Для выполнения экспериментов использовали гумат натрия, выделенный из бурого угля Ой-Карагайского месторождения (Алматинская обл.) следующего состава, мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 43.06; зольность (A^a) – 28.80; влажность (W^a) – 11.93. В качестве модификаторов применяли фосфогипс с содержанием в мас. %: CaO – 27.08; $P_2O_{5общ}$ – 1.37; $P_2O_{5вод}$ – 0.30; MgO – 0.19; SO_3 – 39.43; Fe – 0.30; $F_{общ}$ – 0.50; As – 0.0017; Pb – 0.00025; Zn – 0.0005; н.о. – 12.73 и полиакриламид.

В термостатируемый стакан при соотношении «фосфогипс-гумат натрия» = 1:5 и «фосфогипс-гумат натрия-полиакриламид» = 1:5:0.2 помещали навеску фосфогипса либо смесь фосфогипса и ПАА, туда же добавляли раствор гумата натрия, затем полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение 60 мин при температуре 40-60 °С. Далее пульпу высушивали до постоянного веса при 75-80 °С, в синтезированных образцах химическим анализом определяли содержания кислых групп, суммарный объем пор, статическую обменную емкость (СОЕ), содержания HA^{daf} , различных форм P_2O_5 и $N_{общ}$. [14-18].

ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре модели «Thermo Electron» (фирма Nicolet 5700, США) в диапазоне длин волн 4000-400 cm^{-1} в таблетках с KBr. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [19,20]. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey (фирма MOM, Венгрия). Съемку осуществляли в воздушной среде, в диапазоне температур от 20 до 1000 °С, режим нагрева – линейный ($dT/dt = 10$ град/мин), эталонное вещество –

прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 300 мг [21]. Микроструктуру полученных образцов исследовали на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 (фирма JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА.

3. Результаты и их обсуждение

Комплексом химических и физико-химических методов исследованы состав и свойства органоминеральных композиционных материалов, полученных при модификации гумата натрия фосфогипсом и смесью фосфогипса с ПАА.

Фосфогипс является крупнотоннажным отходом при производстве экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений из фосфатного сырья. Основным компонентом фосфогипса является $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (не менее 80%), в составе фосфогипса также содержатся Al_2O_3 , Fe_2O_3 , соединения цинка, ванадия и др. металлов [22]. Известно, что ГВ с ионами s-элементов образуют ионные, а p- и d-элементов также комплексные соединения [8, 13, 23]. Поэтому можно предположить, что при модификации гумата натрия фосфогипсом, смесью его с ПАА карбоксильные, фенольные и др. функциональные группы ГВ связываются с ионами Ca, Mg, Fe, Zn, Pb и др. элементов, содержащихся в фосфогипсе, с образованием ионных и комплексных солей. Изменение содержания COOH-групп от 0.20 до 0.24 мг-экв/г, фенольных OH от 1.79 до 1.83 мг-экв/г (таблица 1) показывает, что модификация влияет на реакционную способность, активность и физико-химические свойства полученных образцов.

Таблица 1 – Характеристика образцов органоминеральных композиционных материалов

Вид модификатора	Содержание кислотных групп, мг-экв/г		Суммарный объем пор, cm^3/g	СОЕ, мг-экв/г
	COOH	ОН _{фен.}		
Фосфогипс	0.20	1.79	0.24	24.38
Смесь фосфогипса и ПАА	0.24	1.83	0.44	27.25

Полимерные гидрогели, в том числе ПАА являются суперабсорбентами, которые также способны поглощать и накапливать огромное количество воды [24]. Как видно из таблицы 1, при модификации гумата натрия суммарный объем пор и СОЕ образцов достигает 0.44 cm^3/g и 27.25 мг-экв/г соответственно. Следовательно, модификация ГВ смесью фосфогипса и ПАА способствует повышению сорбционных характеристик полученных образцов, а также придают им влагоудерживающие свойства.

Установлено, что модификация гумата натрия фосфогипсом, его смесью с ПАА (таблица 2) приводит к росту содержания всех форм P_2O_5 (до 1.34%), $N_{общ.}$ (до 1.71%) и HA^{daf} (до 42.83%). Так как, в результате протекания комплексообразующих, анионо- и катионообменивающих

процессов между активными функциональными группами ГВ и фосфогипса ионы кальция, магния, железа и др. переходят в органическую форму и происходит высвобождение фосфора из фосфогипса, что приводит к повышению его подвижности и эффективности (коэффициенты усвояемых форм P_2O_5 достигают 97.01 отн. %).

Таблица 2 – Характеристика модифицированных образцов

Вид модификатора	Содержание P_2O_5 , мас. %			$N_{\text{общ.}}$, мас. %	HA^{daf} , мас. %
	общ.	усв.	водн.		
Фосфогипс	1.32	1.27	0.71	1.44	42.34
Смесь фосфогипса и ПАА	1.34	1.30	0.73	1.71	42.83

Из анализа полученных данных следует, что использование для модификации ГВ фосфогипса и его смеси с ПАА способствует переработке фосфогипса и получению новых продуктов с ростостимулирующими, удобрительными, мелиоративными, влагоудерживающими, сорбционными и др. свойствами.

Данные ИКС показывают, что происходит химическое взаимодействия между ГВ и модификаторами. Так, на ИК-спектрах исследуемых образцов в области 1650-1630 и 1500-1410 cm^{-1} наблюдается уширения и смещения полосы поглощения из-за наложения ν колебаний $C=C$, COO^- -ионов и OH -фенолов гумата с ν и δ колебаниями NH_2 -групп ПАА, а также колебаниями фосфогипса, а при 1210-1200 и 1140-1130 cm^{-1} – δ колебаний спиртов и фосфат-ионов [19, 20]. Полосы ν колебания OH -групп при 3580-3450, 2990-2980 cm^{-1} характерны для ГВ и фосфогипса, а также δ и ν колебаниям связи $N-H$ в аминогруппах. Полосы в области 850-470 cm^{-1} соответствуют колебаниям связи $Me-O$ в комплексах, фосфат-ионам и ПАА. Наложение указанных полос поглощения приводит к их смещению и слиянию.

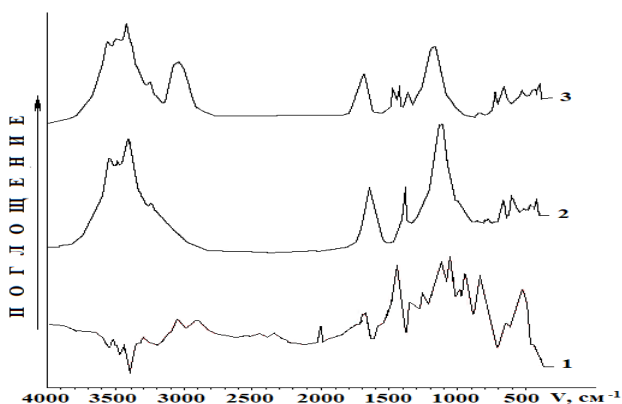


Рисунок 1– ИК-спектры гумата натрия (1), модифицированных фосфогипсом (2), смесью фосфогипса и ПАА (3) образцов

Установлено, что эндотермический эффект на термограммах (рисунок 2) в интервале температур 80-210°C связан с протеканием дегидратационных процессов [21]. Экзотермические эффекты в интервале температур 380-810 °C вызваны расщеплением макромолекулы гуматов, частичным окислением алифатических структур, разрушением ароматического ядра и разложением минеральной части.

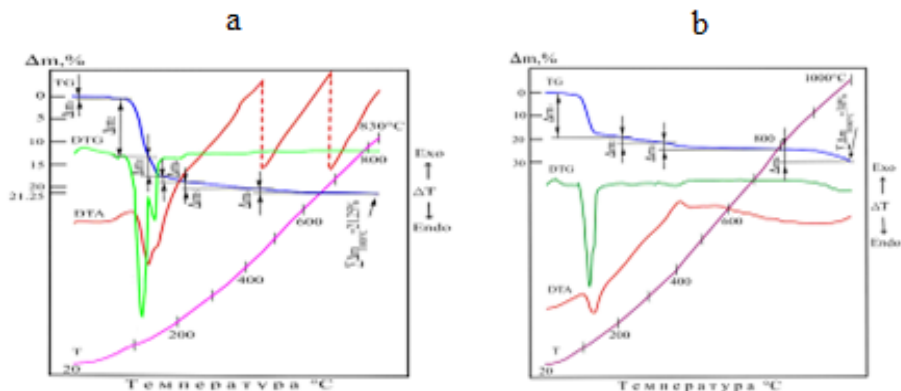


Рисунок 2 – Термограммы модифицированных фосфогипсом (а), смесью фосфогипса и ПАА (б) образцов

Методом РЭМ установлено, что модификации гумата натрия фосфогипсом и его смесью с ПАА приводит к изменению его структуры (рисунок 3).

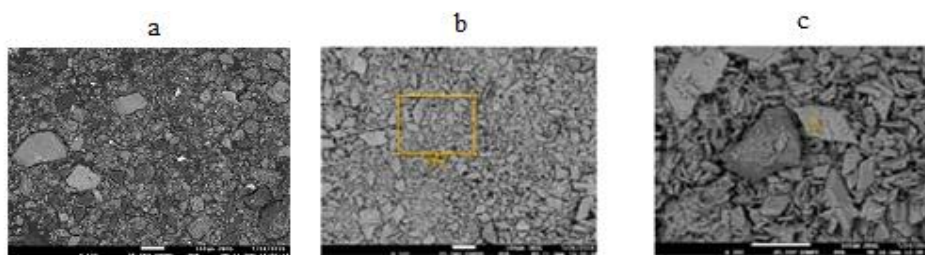


Рисунок 3 – Микрофотографии гумата натрия (а), модифицированных фосфогипсом (б), смесью фосфогипса и ПАА (с) образцов

4. Заключение

Комплексом химических и физико-химических методов исследований (ИКС, РЭМ, ДТА) показана возможность получения новых видов продуктов с заданным составом и регулируемыми свойствами путем химической модификации ГВ фосфогипсом и его смесью с ПАА. При этом использование фосфогипса для модификации ГВ способствует переработке отхода фосфорного производства. На основании проведенных исследований установлено, что при взаимодействии гумата натрия фосфогипсом, его

смесью с ПАА образуются ионные и комплексные соединения. Анализ полученных результатов показывает сложность и многокомпонентность состава синтезированных образцов органоминеральных композиционных материалов. Выявлено, что при модификации гумата натрия фосфогипсом получаемые продукты обогащаются фосфором и др. макро- и микроэлементами. Модификация гумата смесью фосфогипса и ПАА придает им ростостимулирующие, удобрительные, мелиоративные, влагоудерживающие и сорбционные свойства.

Финансирование: Работа выполнена по программе целевого финансирования научных исследований на 2023–2024 гг., осуществляемого Комитетом науки МНВО РК, по программе BR18574042.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ОРГАНОМИНЕРАЛДЫ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРАМЫ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУДІҢ ӘСЕРІ

Ө.Ж. Жүсіпбеков¹, Г.О. Нұрғалиева^{1*}, З.К. Баяхметова¹, Хамди Темел²

¹Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

²Дикле университеті, Түркия

*E-mail: N_gulzipa@mail.ru

Түйіндеме. *Kipicne.* Құрылымының ерекшелігі және ароматикалық фрагменттермен тіркескен функционалдық топтардың кең жиынтығы гуминді заттардың химиялық белсенділігінің кең ауқымдылығын айқындайды, ал бағытталған химиялық түрлендіру олардың негізінде құнды қасиеттері бар жаңа өнімдерді алуға мүмкіндік береді. *Жұмыстың мақсаты* натрий гуматының фосфогипспен, фосфогипс және полиакриламид (ПАА) қоспасымен түрлендіру үдерістерінің заңдылықтарын зерттеу, алынған органоминералды композициялық материалдардың құрамы мен қасиеттерін анықтау. *Әдістер.* Химиялық талдау, инфрақызыл спектроскопия, дифференциалды термиялық талдау және растрлі электронды микроскопия. *Нәтижелер мен талқылау.* Жұмыста натрий гуматын фосфогипспен, фосфогипс және ПАА қоспасымен химиялық түрлендіру арқылы әсер ету спектрі кең өнімдердің жаңа түрлерін алу мүмкіндігі көрсетілді. Алынған органоминералды композициялық материалдардың құрамы мен қасиеттерінің түрлендіргіштің табиғатына байланыстылығы анықталды. Химиялық түрлендіру СООН топтарының мөлшері 0.24 мг-экв/г, фенолды ОН топтарының – 1.83 мг-экв/г, қуыстың жалпы көлемінің – 0.44 см³/г, статикалық алмасу сыйымдылығының - 27.25 мкв/г, жалпы Р₂О₅ - 1.34%, жалпы азоттың – 1.71% және гумин қышқылдарының шығымының 42.83% дейін жоғарылауына ықпал ететіні анықталды. Натрий гуматы мен фосфогипстің арасындағы реакция Р₂О₅-тің ретроградациясысыз жүретіндігі анықталды, бұл Р₂О₅-тің жалпы, сіңірімді және суда еритін түрлерінің мөлшерінің артуына ықпал етеді. *Қорытынды.* Гуминді заттарды түрлендіру үшін фосфогипсті қолдану фосфор өндірісінің қалдық өнімі фосфогипсті қайта өңдеуге ықпал етеді. Натрий гуматын фосфогипспен және оның ПАА қоспасымен түрлендіру нәтижесінде алынған органоминералды материалдар өсуді тездеткіштік, тыңайтқыштық, мелиоративтік, ылғал сақтағыштық, сорбциялық және басқа қасиеттерге ие болады. ДТА, ИҚС, РЭМ және функционалдық талдау әдістерімен органоминералды композициялық материалдардың құрамының күрделілігі мен көпкомпоненттілігі айқындалды. Натрий гуматын фосфогипспен түрлендіргенде ион алмасу және комплекс түзілу реакциялары жүретіні анықталды. ИҚ-спектроскопия және функционалдық талдау нәтижелері натрий гуматын фосфогипспен түрлендіргенде ион алмасу және комплекс түзілу реакциялары жүретінін көрсетті.

Түйінді сөздер: натрий гуматы, фосфогипс, полиакриламид, химиялық түрлендіру, органоминералды композициялық материалдар, карбоксил және фенол топтары, ион алмасу, кешен түзу

Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасылұлы	техника ғылымдарының докторы, профессор
Нұрғалиева Гүлзипа Орынтайқызы	химия ғылымдарының докторы
Баяхметова Замира Кеңесбекқызы	химия ғылымдарының кандидаты
Хамди Темел	химия ғылымдарының докторы, профессор, Дикле университетінің фармацевтикалық химия факультетінің деканы (Түркия), Жаратылыстану және қолданбалы ғылымдар жоғары мектебінің директоры, «Ғылым және технология, қолданбалар» ғылыми-зерттеу орталығының жетекшісі.

Список литературы

1. Klavins M., Grandovska S., Obuka V., Ievinsh G. Comparative Study of Biostimulant Properties of Industrially and Experimentally Produced Humic Substances. *Agronomy*, **2021**, No.11(6), 1250–1263. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061250>
2. Qin S., Xu C., Xu Y., Bai Y., Guo F. Molecular Signatures of Humic Acids from Different Sources as Revealed by Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry. *J. Chem*, **2020**, **2020**, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2020/7171582>
3. Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater. Sci. Eng.*, **2016**, **62**, 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
4. Линкевича Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В. Формирование гуминовых коллоидов в зависимости от Рн среды водных растворов. *ЖФХ*, **2020**, Т.94, №4, 568–573. DOI: [HTTPS://DOI.ORG/10.31857/S0044453720040093](https://DOI.ORG/10.31857/S0044453720040093)
5. Zhou L, Yuan L, Zhao B, Li Y, Lin Z. Structural characteristics of humic acids derived from Chinese weathered coal under different oxidizing conditions. *PLoS ONE*, **2019**, No.14(5), 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217469>
6. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С., Шпакодраев К.М., Исмагилов З.Р. Биологическая активность нативных и модифицированных гуминовых кислот. Химия тв. топлива, **2020**, № 4, 3-7. DOI: <https://doi.org/10.31857/S002311772004009X>
7. Kulikova N.A., Volikov A.B., Filippova O.I., Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Farkhodov Y.R., Yudina A.V., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Zhilkibayev O.T., Perminova I.V. Modified humic substances as soil conditioners: laboratory and field trials. *Agronomy*, **2021**, No.11 (1), 150–168. <https://doi.org/10.3390/agronomy11010150>
8. BASUKI R., RUSDIARSO B., SANTOSA S.J., SISWANTA D. MAGNETITE-FUNCTIONALIZED HORSE DUNG HUMIC ACID (HDHA) FOR THE UPTAKE OF TOXIC LEAD(II) FROM ARTIFICIAL WASTEWATER. *ADSORPT. SCI. TECHNOL.*, **2021**, 2021, P. 1-15. [HTTPS://DOI.ORG/10.1155/2021/5523513](https://DOI.ORG/10.1155/2021/5523513)
9. Rahmayanti M., Yunita E., Putri N.F.Y. Study of Adsorption-Desorption on Batik Industrial Dyes (Naphthol Blue Black) on Magnetite Modified Humic Acid (HA-Fe₃O₄). *J. Kimia Sains dan Aplikasi*, **2020**, 23, No.7, 244-248. <https://doi.org/10.14710/jksa.23.7.244-248>
10. Rahmayanti M., Santosa S.J., Sutarno S. Modified Humic Acid from Peat Soils with Magnetite (Ha-Fe₃O₄) by Using Sonochemical Technology for Gold Recovery. *J. Bahan Alam Terbarukan*, **2020**, No.9 (2), 81–87. DOI: <https://doi.org/10.15294/jbat.v9i2.26131>
11. Rusdiarso B., Basuki R. Stability Improvement of Humic Acid as Sorbent through Magnetite and Chitin Modification. *J. Kimia Sains dan Aplikasi*, **2020**, 23, No.5, 152-159. <https://doi.org/10.14710/jksa.23.5.152-159>
12. Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р. Получение гуминовых кислот с заданным структурно-групповым составом из бурых углей. Химия в интересах устойчивого развития. **2020**, Т.28, №6, 544-549. <http://doi.org/10.26730/1999-4125-2018-5-52-60>
13. Дмитриева Е.Д. Закономерности связывания и детоксикации гуминовыми кислотами неорганических и органических экотоксикантов: автореф. дис. докт. химич. наук. Иваново, **2022**, 32 с. <https://www.dissercat.com/content/zakonemernosti-svyazyvaniya-i-detoksikatsii-guminovymi-kislotami-neorganicheskikh-i-organich/read>

14. Орлов Д.С., Гришина Л.А. *Практикум по химии гумуса*. Москва, МГУ, **1981**, 271 с. https://www.studmed.ru/orlov-d-s-grishina-l-a-praktikum-po-himii-gumusa_8caa68f7d7c.html
15. ГОСТ 17219-71: *Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде*. Москва, Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, **1988**, 4 с. <https://internet-law.ru/gosts/gost/42483/>
16. ГОСТ 20255.1-89. *Иониты. Методы определения обменной емкости*. Москва, ИПК Изд-во стандартов, **2002**, 5 с. <https://gostrf.com/normadata/1/4294833/4294833087.pdf>
17. ГОСТ 9517-1994. *Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот*. Минск, Изд-во стандартов, **1996**, 8 с. <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/ad0/4294820847.pdf>
18. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. *Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений*. Москва, Наука, **1963**, 360 с. https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrolе-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
19. Тарасевич Б.Н. *ИК-спектры основных классов органических соединений*. Москва, МГУ, **2012**, 55 с. http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
20. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*: Пер. с англ. Москва, Мир, **1991**, 536 с. <http://www.ncm.unn.ru/files/2021/01/Nakamoto-ИК-спектры-и-спектры-КР-нерганических-и-координационных-соединений.pdf>
21. Фекличев В.Г. *Диагностические константы минералов*. Москва, Недра, **1989**, 479 с. <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-diagnosticheskie-konstanty-mineralov-spravochnik.pdf>
22. Недбаев И.С., Цыркунова, Н.В., Елсукова Е.Ю. Обзор российского и мирового опыта решения экологических проблем производства, хранения, переработки и использования фосфогипса. *Вестн. Евразийской науки*, **2022**, т.14, №4, 1-17. <https://esj.today/pdf/10onzvn422.pdf>
23. Radaelli M., Scalabrin E., Toscano G., Capodaglio G. High Performance Size Exclusion Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to Study the Copper and Cadmium Complexation with Humic Acids. *Molecules*, **2019**, No.24(17), 3201-3213. <https://doi.org/10.3390/molecules24173201>
24. Маслова Н.В., Кочетова Ж.Ю., Суханов П.Т., Змеев А.В. Исследование кинетики набухания гидрогелей на основе сополимеров акриламида и акрилата калия (натрия). *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **2022**, Т.65, Вып.3, 27-34. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226503.6498>

References

1. Klavins M., Grandovska S., Obuka V., Ievinsh G. Comparative Study of Biostimulant Properties of Industrially and Experimentally Produced Humic Substances. *Agronomy*, **2021**, No.11(6), 1250–1263. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061250>
2. Qin S., Xu C., Xu Y., Bai Y., Guo F. Molecular Signatures of Humic Acids from Different Sources as Revealed by Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry. *J. Chem.*, **2020**, 2020, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2020/7171582>
3. Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater. Sci. Eng.*, **2016**, 62, 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
4. Linkevicha E.V., Judina N.V., Savel'eva A.V. Formirovanie guminovykh kolloidov v zavisimosti ot rN sredei vodnykh rastvorov. *ZhFH*, **2020**, Т.94, №4, 568–573. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.31857/S0044453720040093>
5. Zhou L, Yuan L, Zhao B, Li Y, Lin Z. Structural characteristics of humic acids derived from Chinese weathered coal under different oxidizing conditions. *PLoS ONE*, **2019**, No.14(5), 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217469>
6. Zherebcov S.I, Malysenko N.V., Votolin K.S., Shpakodraev K.M., Ismagilov Z.R. Biologicheskaja aktivnost' nativnykh i modifitsirovannykh guminovykh kislot. *Himija tv. topliva*, **2020**, № 4, 3-7. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.31857/S002311772004009X>
7. Kulikova N.A., Volikov A.B., Filippova O.I., Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Farkhodov Y.R., Yudina A.V., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Zhilkibayev O.T., Perminova I.V. Modified humic substances as soil conditioners: laboratory and field trials. *Agronomy*, **2021**, No.11 (1), 150–168. <https://doi.org/10.3390/agronomy11010150>
8. Basuki R., Rusdianto B., Santosa S.J., Siswanta D. Magnetite-Functionalized Horse Dung Humic Acid (HDHA) for the Uptake of Toxic Lead(II) from Artificial Wastewater. *Adsorpt. Sci. Technol.*, **2021**, 2021, R. 1-15. <https://doi.org/10.1155/2021/5523513>

9. Rahmayanti M., Yunita E., Putri N.F.Y. Study of Adsorption-Desorption on Batik Industrial Dyes (Naphthol Blue Black) on Magnetite Modified Humic Acid (HA-Fe3O4). *J. Kimia Sains dan Aplikasi*, **2020**, 23, No.7, 244-248. <https://doi.org/10.14710/jksa.23.7.244-248>
10. Rahmayanti M., Santosa S.J., Sutarno S. Modified Humic Acid from Peat Soils with Magnetite (Ha-Fe3O4) by Using Sonochemical Technology for Gold Recovery. *J. Bahan Alam Terbarukan*, **2020**, No.9 (2), 81–87. DOI: <https://doi.org/10.15294/jbat.v9i2.26131>
11. Rusdiarso B., Basuki R. Stability Improvement of Humic Acid as Sorbent through Magnetite and Chitin Modification. *J. Kimia Sains dan Aplikasi*, **2020**, 23, No.5, 152-159. <https://doi.org/10.14710/jksa.23.5.152-159>
12. Zhrebcev S.I., Votolin K.S., Malysenko N.V., Ismagilov Z.R. Poluchenie guminovykh kislot s zadannym strukturno-gruppovym sostavom iz buryh uglej. *Himija v interesah ustojchivogo razvitiya*, **2020**, T.28, №6, 544-549. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.26730/1999-4125-2018-5-52-60>
13. Dmitrieva E.D. *Zakonomernosti svyazyvaniya i detoksikatsii guminovymi kislotami neorganicheskikh i organicheskikh jekotoksikantov*: avtoref. dis. dokt. himich. nauk. Ivanovo, **2022**, 32 s. (In Russ.). <https://www.dissercat.com/content/zakonomernosti-svyazyvaniya-i-detoksikatsii-guminovymi-kislotami-neorganicheskikh-i-organich/read>
14. Orlov D.S., Grishina L.A. *Praktikum po himii gumusa*. Moskva, MGU, **1981**, 271 s. (In Russ.). https://www.studmed.ru/orlov-d-s-grishina-l-a-praktikum-po-himii-gumusa_8caa68f7d7c.html
15. GOST 17219-71. *Ugli aktivnye. Metod opredeleniya summarnogo ob"ema por po vode*. Moskva, Gosstandart SSSR: Izd-vo standartov, **1988**, 4 s. (In Russ.). <https://internet-law.ru/gosts/gost/42483/>
16. GOST 20255.1-89. *Ionity. Metody opredeleniya obmennoj emkosti*. Moskva, IPK Izd-vo standartov, **2002**, 5 s. (In Russ.). <https://gostrf.com/normadata/1/4294833/4294833087.pdf>
17. GOST 9517-94. *Toplivo iverdoe. Metody opredeleniya vyhoda guminovykh kislot*. Minsk, Izd-vo standartov, **1996**, 8 s. (In Russ.). <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/ad0/4294820847.pdf>
18. Kel'man F.N., Bruckus E.B., Osheroich R.H. *Metody analiza pri kontrole proizvodstva sernoj kisloty i fosfornyh udobrenij*. Moskva, Nauka, **1963**, 360 s. (In Russ.). https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrol-e-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
19. Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij*. Moskva, MGU, **2012**, 55 s. (In Russ.). http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
20. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenij*: Per. s angl. Moskva, Mir, **1991**, 536 s. (In Russ.). <http://www.ncm.unn.ru/files/2021/01/Nakamoto-IK-spektry-i-spektry-KR-nerganicheskikh-i-koordinatsionnykh-soedinenij.pdf>
21. Feklichev V.G. *Diagnosticheskie konstanty mineralov*. Moskva, Nedra, **1989**, 479 s. (In Russ.). <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-diagnosticheskie-konstanty-mineralov-spravochnik.pdf>
22. Nedbaev I.S., Cyvkunova, N.V., Elsukova E.Ju. *Obzor rossijskogo i mirovogo opyta reshenija jekologicheskikh problem proizvodstva, hranenija, pererabotki i ispol'zovanija fosfogipsa. Vestn. evrazijskoj nauki*, **2022**, T.14, №4, 1-17. (In Russ.). <https://esj.today/PDF/10NZVN422.pdf>
23. Radaelli M., Scalabrin E., Toscano G., Capodaglio G. High Performance Size Exclusion Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to Study the Copper and Cadmium Complexation with Humic Acids. *Molecules*, **2019**, No.24(17), 3201-3213. <https://doi.org/10.3390/molecules24173201>
24. Maslova N.V., Kochetova Zh.Ju., Suhanov P.T., Zmeev A.V. Issledovanie kinetiki nabuhaniya gidrogelej na osnovе sopolimerov akrilamida i akrilata kalija (natrija). *Izv. vuzov. Himija i him. tehnol.*, **2022**, T.65, Vyp.3, 27-34. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226503.6498>