

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Л. А. Лисенко, Д. В. Мірошниченко,  
О. В. Богоявленська, Г. М. Черкашина

**НАУКОВІ ОСНОВИ ВИКОРИСТАННЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ  
З БУРОГО ВУГІЛЛЯ УКРАЇНИ**

Монографія

*Рекомендовано Вченою радою  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»*

Харків – 2026

УДК 661.183.2:553.94

Н 34

Рецензенти:

**Сінкевич І.В.**, кандидат технічних наук, доцент, професор кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

**Тульська А.Г.**, кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

*Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХПІ»  
(протокол № 4 від 27 березня 2026 р.)*

**Наукові** основи використання гумінових кислот з бурого вугілля  
**Н 34** України : монографія / Лисенко Л. А., Мірошніченко Д. В.,  
Богоявленська О. В., Черкашина Г. М. Харків : НТУ «ХПІ», 2026.  
123 с.

**ISBN 978-617-05-0613-9**

У монографії викладено засади спрямовані на розвиток наукових основ і методів отримання та ефективного використання гумінових кислот і толуольного екстракту з бурого вугілля, а також на створення і дослідження біоактивних полімерних матеріалів (гідрогелів, біоплівок) і модифікованих дорожніх бітумних композицій із застосуванням цих речовин.

УДК 661.183.2:553.94

© Лисенко Л. А., Мірошніченко Д. В.,  
Богоявленська О. В., Черкашина Г. М., 2026

ISBN 978-617-05-0613-9

© НТУ «ХПІ», 2026

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВИКОРИСТАННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ	10
1.1 Розподіл родовищ бурого вугілля в Україні	10
1.2 Основні технологічні характеристики бурого вугілля та класифікація	13
1.2.1 Класифікація бурого вугілля	13
1.3 Використання гумінових кислот	16
1.3.1 Вилучення гумінових речовин з бурого вугілля	18
1.3.2 Використання гумінових кислот для зменшення старіння бітуму	21
1.3.3 Використання гумінових кислот у виробництві гідрогелевих матеріалів	24
1.4 Висновки за розділом 1	34
РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	37
2.1 Матеріали і методи до Розділу 3 «Оптимізація процесу вилучення толуолу та екстракту гумінових кислот з бурого вугілля»	37
2.2 Матеріали і методи до Розділу 4 «Модифікація біоплівки та отримання біоактивних гідрогелевих трансдермальних матеріалів»	39
2.3 Матеріали та методи до Розділу 5 «Використання продуктів переробки бурого вугілля як добавки до дорожнього нафтового бітуму»	48
2.4 Висновки за розділом 2	56
РОЗДІЛ 3 ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ТОЛУОЛУ ТА	58

ЕКСТРАКТУ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ З БУРОГО ВУГІЛЛЯ	
3.1 Лабораторні дослідження щодо оптимізації процесу вилучення толуолу та екстракту гумінових кислот з бурого вугілля	58
3.2 Висновки за розділом 3	68
РОЗДІЛ 4 МОДИФІКАЦІЯ БІОПЛІВОК ТА ОТРИМАННЯ БІОАКТИВНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ ТРАНСДЕРМАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ	70
4.1 Модифікація біоплівки, виготовлених на основі полівінілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози	70
4.2 Використання полівінілового спирту	74
4.3 Використання гідроксипропілметилцелюлози	89
4.4 Властивості біоактивних гідрогелевих трансдермальних матеріалів, модифікованих гуміновими речовинами	95
4.5 Дослідження біоактивних гідрогелевих трансдермальних матеріалів, модифікованих гуміновими речовинами	98
4.6 Висновки за розділом 4	103
РОЗДІЛ 5 ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ЯК ДОБАВКИ ДО ДОРОЖНОГО НАФТОВОГО БІТУМУ	106
5.1 Модифікації дорожнього бітуму гуміновими кислотами	106
5.2 Висновки за розділом 5	109
ВИСНОВКИ	111
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	114

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

$W_t^r$  – вологість у робочому стані, %;

$W^a$  – вологість в аналітичному стані, %;

$A^d$  – зольність на сухий стан, %;

$V^{daf}$  – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %;

$C^{daf}$  – вміст вуглецю на сухий беззольний стан, %;

$H^{daf}$  – вміст водню на сухий беззольний стан, %;

$N^{daf}$  – вміст азоту на сухий беззольний стан, %;

$O_d^{daf}$  – вміст кисню на сухий беззольний стан, %;

$S_t^d$  – вміст загальної сірки на сухий стан, %;

$SiO_2$  – вміст оксиду кремнію, %;

$Al_2O_3$  – вміст оксиду алюмінію, %;

$Fe_2O_3$  – вміст оксиду заліза, %;

$MgO$  – вміст оксиду магнію, %;

$CaO$  – вміст оксиду кальцію, %;

$Na_2O$  – вміст оксиду натрію, %;

$K_2O$  – вміст оксиду калію, %;

$SO_3$  – вміст оксиду сірки, %;

$Q_s^{daf}$  – найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан, МДж/кг;

$Q_i^r$  – нижча теплота згоряння, МДж/кг;

$P_{25}$  – проникнення при 25 °С, мм;

$SP$  – температура розм'якшення, °С;

$D_{25}$  – пластичність при 25 °С, см;

$E_{25}$  – пружне відновлення при 25 °С, %;

$\Delta SP$  – зміна температури розм'якшення, °С;

$\nu$  – умовна в'язкість, с;

$\bar{\nu}(\bar{Y}_i)$  – умовна в'язкість, середнє значення, с;

$\mu$  – провідність, мкСм/см;

$\bar{\mu}(\bar{Y}_i)$  – провідність, середнє значення, мкСм/см;

$\tau$  – термін часу, хв;  
 $\Delta m$  – зміна маси, %;  
 $m_1$  – маса набряклої проби, г;  
 $m$  – маса наважки до замочування у водному розчині, г;  
 $M_w$  – молекулярна маса, г/моль;  
 $M$  – електропровідність, мкСм/см;  
 $Y_{ij}^{reg}$  – функція відгуку;  
 $\varepsilon$  – відносна похибка ESMM;  
 $R$  – коефіцієнт детермінації, %;  
 $F$  – критерій Фішера;  
ЄС – Європейський Союз;  
JTM – Just Transition Mechanism;  
А, В, С1, С2 – категорії бурого вугілля;  
GN – желатин;  
ALG – альгінат натрію;  
НА – гумінові кислоти;  
АА – амінокапронова кислота;  
ПВС – полівініловий спирт;  
БНД (BND) – марки нафтового бітуму;  
ГР – гумінові речовини;  
ГК – гумінові кислоти;  
ГК1, ГК2, ГК3 – дослідні зразки гумінових кислот;  
ТГА – термогравіметричний аналіз;  
ESMM – експериментально-статистичні математичні моделі;  
НАМВ – бітум, модифікований гуміновою кислотою;  
RTFOT – метод визначення старіння бітуму в тонкому шарі;  
ANOVA – статистичний метод дисперсійного аналізу;  
ДСТУ – державний стандарт України;  
ISO – International Organization for Standardization;  
ДП – Державне підприємство;

ДП «ГИПРОКОКС» - Державне підприємство «Державний інститут по проектуванню підприємств коксохімічної промисловості»;

ДП «УХІН» – Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут»;

ПАТ – Приватне акціонерне товариство.

## ВСТУП

Україна володіє значними запасами бурого вугілля, яке за своїми характеристиками є перспективною сировиною для отримання цінних органічних сполук, зокрема гумінових кислот і толуольного екстракту. Попри широке розповсюдження, буре вугілля здебільшого використовується як низькозатратне паливо, що не забезпечує повного розкриття його потенціалу та призводить до низької ефективності використання ресурсів і екологічних проблем. Водночас, високий вміст кисневмісних функціональних груп і летких речовин робить його ідеальним для хімічної переробки з отриманням функціональних речовин та матеріалів, які відповідають принципам зеленої хімії і циркулярної економіки. Гумінові кислоти з бурого вугілля мають унікальні властивості біоактивності, екологічної безпеки і здатності поліпшувати фізико-хімічні параметри полімерних та бітумних систем, що відкриває нові перспективи у виробництві біоактивних гідрогелевих матеріалів, біоплівок, а також у підвищенні експлуатаційних характеристик дорожніх нафтових бітумів.

Сучасні методи вилучення і модифікації гумінових кислот дозволяють не лише максимізувати вихід цільових продуктів із бурого вугілля, але й створити функціональні матеріали з покращеними технологічними та експлуатаційними якостями. Зокрема, біоактивні гідрогелі і трансдермальні матеріали, модифіковані гуміновими кислотами, мають значний потенціал у медицині, косметології та екотехнологіях завдяки підвищеній біосумісності, гемостатичній активності та здатності підтримувати оптимальний волого-ліпідний баланс шкіри. У дорожньому будівництві використання гумінових кислот у композиціях бітумів сприяє підвищенню їх термостійкості, еластичності та стійкості до старіння, що забезпечує довговічність покриттів і зменшує витрати на ремонт, що актуально в умовах зростання транспортних навантажень та потреби в екологічно безпечних рішеннях. З огляду на все більш гостру необхідність переходу до сталих технологій переробки

низькосортної сировини, розроблення науково обґрунтованих технологічних підходів до вилучення, аналізу та застосування гумінових кислот із бурого вугілля відповідає пріоритетним завданням хімічної інженерії, біоінженерії, а також державної політики у сфері енергетичної та екологічної безпеки. Отже, дослідження сприяє не лише розкриттю нових знань про структуру, властивості та можливості застосування гумінових кислот, а й реалізації практичних рішень для економічно вигідного та екологічно безпечного використання ресурсів бурого вугілля в Україні і світі.

РОЗДІЛ 1  
КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВИКОРИСТАННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ

1.1 Розподіл родовищ бурого вугілля в Україні

На території України родовища бурого вугілля пов'язані з різними геологічними структурами: Український кристалічний щит (басейн Дніпра); Дніпро-Донецький басейн; Волино-Подільська плита (вугленосний район Придністров'я); прогини (Карпатська і Закарпатська вугленосні райони); западини в неогенових відкладах (пл. Нижнього Дністра).

Розподіл балансових запасів бурого вугілля за областями України станом на 01.01.2024 року наведено у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Розподіл балансових запасів бурого вугілля за областями України станом на 01.01.2024 року

Область	Балансові запаси, тис т		Кількість родовищ
	A+B+C1	C2	
Дніпропетровська, в тому числі:	1 320 644,00	258 053,00	21
Дніпровський басейн	1 033 945,00	258 053,00	18
Донецький басейн	286 699,00	0,00	3
Житомирська	10 884,00	0,00	2
Закарпатська	38 745,00	0,00	4
Кіровоградська	750 833,00	39 604,00	44
Харківська	389 985,00	0,00	1
Черкаська	82 225,00	1 524,00	8
всього	2 593 316,00	299 181,00	80

Загальні балансові запаси бурого вугілля в Україні становлять 2 593 316 тис. тонн, з яких 2 299 135 тис. тонн припадають на категорії А+В+С1, а 299 181 тис. тонн – на категорію С2. Найбільші запаси зосереджені в Дніпропетровській області (1 320 644 тис. тонн, з яких 1 032 591 тис. тонн належать до Дніпровського басейну, а 286 699 тис. тонн – до Донецького басейну). Кіровоградська область має 750 833 тис. тонн, Харківська ~ 389 985 тис. тонн, Черкаська ~ 82 225 тис. тонн, Житомирська ~ 10 884 тис. тонн, а Закарпатська ~ 38 745 тис. тонн. Загалом в Україні налічується 80 родовищ бурого вугілля, причому найбільша кількість знаходиться в Дніпропетровській області (21 родовище), тоді як у Житомирській та Закарпатській областях їх лише 2 та 4 відповідно. Ці дані підкреслюють значні ресурси бурого вугілля в Україні, які можуть бути використані для промисловості та енергетики.

Розподіл родовищ за ступенем промислового освоєння наведено у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Розподіл родовищ за ступенем промислового освоєння

Ступінь промислового освоєння	Кількість родовищ	Балансові запаси. тис т	
		А+В+С1	С2
1	2	3	4
вільні ділянки поблизу діючих розрізів	1	784,00	0,00
вільні ділянки поблизу діючих шахт	8	48869,00	0,00
ділянки для розрізів, що розвідуються	1	6285,00	2169,00
діючі розрізи	3	9331,00	0,00

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4
закриті розрізи	8	87887,00	307,00
закриті шахти	7	87463,00	2022,00
перспективні для розвідки ділянки для розрізів	7	61766,00	849,00
перспективні для розвідки ділянки для шахт	25	1196315,00	285095,00
резервні ділянки групи «а» для розрізів	9	716944,00	0,00
резервні ділянки групи «а» для шахт	6	338699,00	8739,00
резервні ділянки групи «б» для розрізів	4	31512,00	0,00
резервні ділянки групи «б» для шахт	1	7461,00	0,00
всього	80	2593316,00	299181,00

З 80 родовищ найбільша частка (25) належить до перспективних для розвідки ділянок шахт, із загальними запасами 1 196 315 тис. тонн (А+В+С1) та 285 095 тис. тонн (С2). Значні запаси також зосереджені в резервних ділянках групи «а» для розрізів (716 944 тис. тонн) та шахт (338 699 тис. тонн). Діючі та закриті розрізи та шахти мають менші обсяги: діючі розрізи ~ 9 331 тис. тонн, закриті розрізи ~ 87 887 тис. тонн, закриті шахти ~ 87 463 тис. тонн. Перспективні ділянки для розрізів (7 родовищ) мають 61 766 тис. тонн (А+В+С1) та 849 тис. тонн (С2). Вільні ділянки поблизу діючих шахт (8 родовищ) та розрізів (1 родовище) мають незначні запаси ~ 48 869 тис. тонн та 784 тис. тонн відповідно. Ці дані свідчать про те, що

основні ресурси бурого вугілля ще не використовуються, що відкриває перспективи для подальшого освоєння родовищ.

## 1.2 Основні технологічні характеристики бурого вугілля та класифікація

### 1.2.1 Класифікація бурого вугілля

Нище в таблицях 1.3–1.8 подано нормативні вимоги до бурого вугілля (лігніт, суббітомізоване вугілля) згідно вітчизняних та міжнародних нормативних документів.

Таблиця 1.3 – ДСТУ 3472:2015 Вугілля буре, кам'яне та антрацит.  
Класифікація

Вид вугілля		буре
марка вугілля		буре
класифікаційні показники	середній довільний показник відбиття вітриніту $\bar{R}_{o,r}$ , %	менше ніж 0,4
	вихід летких речовин на сухий беззолний стан $V^{daf}$ , %	від 50 до 70 включно
	товщина пластичного шару $Y$ , мм	-
	індекс Рога $RI$ , од.	-
	вища теплота згоряння на вологий беззолний стан $Q_s^{daf}$ , МДж/кг	менше, ніж 24
познака	марка	Б
	група	-

Таблиця 1.4 – ISO 2950:1974 Буре вугілля та лігніти – класифікація за типами на основі загального вмісту вологи та виходу смоли

Група		Кодовий номер					
$T_s^{daf}, K$	Номер р						
більше 25	4	14	24	34	44	54	64
20–25 (включно)	3	13	23	33	43	53	63
15–20 (включно)	2	12	22	32	42	52	62
10–15 (включно)	1	11	21	31	41	51	61
10 і менше	0	10	20	30	40	50	60
номер класу		1	2	3	4	5	6
$W_t^{raf}, \%$		20 і менше	більше 20 до 30 (включно)	більше 30 до 40 (включно)	більше 40 до 50 (включно)	більше 50 до 60 (включно)	більше 60 до 70 (включно)

Таблиця 1.5 – ISO 11760:2005 Класифікація вугілля

Назва	$\bar{R}_{o,r}, \%$	$W_{max}^{af}, \%$ мас.
лігніт С	<0,4	$35 < W_{max}^{af} < 75$
лігніт Б	<0,4	$\leq 35$
суббітумінозне вугілля А	$0,4 \leq \bar{R}_{o,r} < 0,5$	не нормується

Таблиця 1.6 – ISO 11760:2005 Визначення категорій вугілля: низький, середній та високий ступінь

Ступінь	Визначення
1	2
низький (лігніт та суббітумінозне вугілля)	$W_{max}^{af} \leq 75\%$ та $\bar{R}_{o,r} < 0,4\%$

Продовження таблиці 1.6

1	2
середній (бітумінозне вугілля)	$0,5 \% \leq \bar{R}_{o,r}, < 2,0\%$
високий (антрацит)	$2,0 \% \leq \bar{R}_{o,r}, < 6,0\%$ (or $\bar{R}_{v,max} < 8,0\%$ )

Таблиця 1.7 – ASTM D388-12 Стандартна класифікація вугілля за ступенем вуглефікації

Клас	Група	Класифікаційні параметри						Спікання
		$C_f^o, \%$		$V^o, \%$		$Q_s^{W,MMF}, \text{МДж/кг}$		
		$\geq$	$<$	$\geq$	$<$	$\geq$	$<$	
суббіту мінозне вугілля	A	не нормується				24,418	26,743	відсутнє
	B					22,09	24,418	
	C					19,30	22,09	
лігніт	A	не нормується				14,65	19,30	відсутнє
	B					–	14,65	

Таблиця 1.8 – Міжнародна класифікація вугілля

Назва	$\bar{R}_{o,r}, \%$	$W_{max}^{daf}, \%$ мас.
орто-лігніт	$< 0,6$	$< 15$
мета-лігніт	$< 0,6$	$15 - < 20$
суббітумінозне вугілля	$< 0,6$	$20 - 24$

Згідно з ДСТУ 3472:2015 (таблиця 1.3), буре вугілля характеризується середнім довільним показником відбиття вітриніту менше 0,4%, виходом легких речовин 50–70% на сухий беззольний стан та нижчою теплотою згоряння ( $< 24$  МДж/кг). Воно позначається маркою «Б» без поділу на групи.

ISO 2950:1974 (таблиця 1.4) класифікує буре вугілля за вмістом води (>25%, 20–25%, 15–20%, 10–15%, ≤10%) та виходом смоли (> 20–70%). ISO 11760:2005 (таблиці 1.5–1.6) виділяє лігніти (типи С та В, з показником відбиття < 0,4%) та суббітумінозне вугілля (0,4–0,5%). ASTM D388–12 (таблиця 1.7) поділяє суббітумінозне вугілля на групи А–С за теплою згоряння (19,30–26,74 МДж/кг), а лігніти ~ на А–В (< 19,30 МДж/кг). Міжнародна класифікація (таблиця 1.8) розрізняє орто-лігніти (< 15% води), мета-лігніти (15–20%) та суббітумінозне вугілля (20–24%).

Ці стандарти підкреслюють різноманітність властивостей бурого вугілля, що впливає на його використання. Наприклад, високий вміст води та летких речовин обмежує енергетичне застосування, але робить його перспективним для хімічної переробки, зокрема виділення гумінових кислот. Класифікаційні параметри також відображають геологічний вік і ступінь вуглефікації, що важливо для оцінки якості та технології збагачення.

### 1.3 Використання гумінових кислот

Як відомо, крім спалювання на теплових електростанціях, буре вугілля входить до сировинної бази багатьох технологічних процесів, зокрема газифікації і окислювальної десульфурації, а також його використовують як сировину для отримання компонентів котельного палива або бітуму [1–4]. Наприклад [5], наведені комплексні результати дослідження з використанням бурого вугілля Олександрійського родовища України для комбінованої газифікації кам'яновугільною смолою коксохімічного походження та шкаралупою волоського горіха. Автори [6,7] представили перспективи та економічну доцільність розробленого методу газифікації з використанням низькотемпературної плазми. Актуальним є застосування бурого вугілля у відомих методах і розробка нових через значні ресурси бурого вугілля.

З іншого боку, незалежно від кількості видобутого бурого вугілля, воно використовується в обмеженому обсязі в енергетиці та інших галузях промисловості, зважаючи на негативні особливості його характеристик, насамперед, високий вміст сірки, зольність і вологу [1]. Крім технічних перешкод, часто виникають правові проблеми використання ресурсів бурого вугілля. Наприклад, «Енергетична стратегія України» діятиме в Україні до 2050 року, основними цілями якої є досягнення максимального рівня кліматичної нейтральності та максимального скорочення використання бурого вугілля, а також для підвищення ефективності використання ресурсів, в тому числі при створенні нових продуктів та інноваційних рішень в енергетиці [8].

Буре вугілля – це низькосортне вугілля, що характеризується високим вмістом води, високим вмістом летких речовин і значною часткою кисневмісних функціональних груп. Хоча буре вугілля використовується переважно як паливо, воно також є перспективною сировиною для виробництва цінних органічних сполук, таких як гумінові кислоти (ГК) і толуолорозчинні речовини (зазвичай відомі як бітум «А» або гірський віск). Видобуток та утилізація цих речовин з бурого вугілля привертає все більше уваги через їх потенційне застосування в сільському господарстві, екологічних технологіях, матеріалознавстві та промисловості [1–3]. Останніми роками валоризація бурого вугілля стала основним напрямком зеленої хімії та промислової екології, спрямованим на перетворення низькосортних викопних ресурсів у високоцінні функціональні продукти.

Гумінові речовини (ГР), включаючи гумінові кислоти, фульвокислоти і гуміни, є найважливішими компонентами природної органічної речовини в ґрунтах і осадових породах. Ці сполуки є продуктами складних біохімічних і хімічних перетворень рослинних і мікробних залишків з плином часу [4,5]. Гумінові кислоти, лугорозчинна та кислотоосаджувальна фракція ГВ, є особливо важливими завдяки їхньому великому молекулярному розміру,

великій кількості функціональних груп (наприклад, карбоксильних та фенольних) та високій реакційній здатності [6].

Ці властивості роблять ГК ефективними в різних екологічних і промислових процесах, включаючи поліпшення ґрунтів, очищення стічних вод, зміцнення полімерів і створення біостимуляторів [7–9]. Хімічна складність ГК уможливорює унікальну взаємодію з металами, поживними речовинами та органічними забруднювачами, що робить їх ефективними носіями та стабілізаторами в екологічних та сільськогосподарських застосуваннях [10]. З іншого боку, толуолорозчинні екстракти з бурого вугілля складаються переважно з ліпофільних речовин, таких як складні ефіри, спирти, вуглеводні та смолисті матеріали. Вважається, що вони походять від збережених рослинних восків або є вторинними продуктами, що утворюються під час геохімічної трансформації органічної речовини [11–13]. Гірські воски та подібні екстракти використовуються в косметиці, поліролях, мастилах і композитних матеріалах завдяки їхній стабільності та гідрофобній природі [14]. Ці речовини також є перспективними як функціональні добавки до полімерних матриць, клеїв та біорозкладних плівок, що відкриває можливості для інноваційних матеріалів з бурого вугілля [15].

### 1.3.1 Вилучення гумінових речовин з бурого вугілля

Зростаючий світовий попит на екологічно чисту продукцію з доданою вартістю з природних ресурсів спонукає до дослідження вдосконалених методів вилучення гумінової кислоти та толуолу з бурого вугілля. Традиційні методи, хоча і є ефективними, часто не враховують складні взаємодії між етапами екстракції, концентраціями реагентів, температурними профілями та послідовністю видалення різних речовин. Крім того, ці процеси можуть суттєво впливати на структурну та композиційну цілісність продуктів, особливо для речовин з високою чутливістю до параметрів навколишнього середовища, таких як температура та рН [16]. Наприклад, неконтрольована

екстракція може призвести до часткового окислення або конденсації реакційноздатних фрагментів молекул, зниження розчинності та зміни профілю функціональних груп екстрагованих речовин.

Стандартні методи екстракції постійно модернізуються для підвищення їхньої ефективності [17]. У попередніх дослідженнях вивчали попередню кислотну/окислювальну обробку (наприклад,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), біологічне зрідження з використанням грибів та оптимізацію процесу за допомогою вдосконаленої конструкції реактора і методів статистичного моделювання [18–21]. Ці дослідження демонструють покращений вихід і більш сприятливий елементний склад, включаючи вищий вміст вуглецю і нижчу зольність або вологу. Багатообіцяючі результати також показали вдосконалені технології, такі як мембранна ультрафільтрація, екстракція за допомогою ультразвуку та обробка в мікрохвильовій печі [22–24].

Прогалиною в дослідженнях залишається одночасна або послідовна оптимізація екстракції як толуольного екстракту, так і гумінових кислот. Бракує комплексних досліджень, які б вивчали, як порядок екстракції впливає на вихід та молекулярні властивості продуктів. Наприклад, лужна екстракція перед екстракцією толуолу може зменшити вихід бітуму, але збільшити вилучення гумінових кислот, і навпаки. Більше того, включення толуолорозчинних фракцій у матрицю ГК під час лужної обробки припускає наявність потенціалу взаємоперетворення або хімічного зв'язку між цими фракціями [25, 26]. Деякі дослідники припускають, що ароматичні та аліфатичні фракції в органічній матриці можуть зазнавати часткової зшивки або деполімеризації, залежно від полярності розчинника та кінетики екстракції. Наше дослідження спрямоване на усунення цієї прогалини шляхом аналізу декількох маршрутів екстракції та систематичної зміни умов – маси зразків бурого вугілля, концентрації та об'єму реагентів, температури та тривалості екстракції, а також конфігурації апарату.

Крім того, структурна характеристика отриманих продуктів має важливе значення для встановлення зв'язку між параметрами процесу та

експлуатаційними характеристиками продукту. Такі методи, як ІЧ–спектроскопія, елементний аналіз, термогравіметричний аналіз (ТГА) і растрова електронна мікроскопія (РЕМ), дають змогу зрозуміти стабільність, молекулярну архітектуру і морфологію поверхні вилучених матеріалів [27]. Розуміння цих взаємозв'язків дає змогу розробити прогностні моделі для підвищення ефективності вилучення та оптимізації якості. Наукове та практичне значення цих досліджень підкреслюється зростаючим інтересом до гумінових речовин, таких як кондиціонери ґрунту та біостимулятори у сталому сільському господарстві, особливо в рамках Зеленого курсу ЄС та глобальної політики пом'якшення наслідків зміни клімату [28, 29], а також до біопалива [30]. Крім того, підвищення цінності бурого вугілля шляхом вилучення цінних органічних компонентів узгоджується зі стратегіями циркулярної економіки, мінімізуючи відходи та підвищуючи економічну життєздатність галузей, що працюють на бурому вугіллі [31]. Ці зусилля сприяють зменшенню залежності від нафтохімічної сировини та підвищенню сталості систем управління ресурсами. Гумінові речовини є добрим сорбентом для видалення важких металів з ґрунту [32–34]. Наразі питання очищення ґрунтів від важких металів стало особливо актуальним через триваючі військові дії в Україні, що підвищує цінність цього дослідження.

З вугілля гумінові кислоти можуть бути екстраговані за допомогою розчинів лугів у вигляді соляної форми гуматів [9, 10]. Цей метод відноситься до промислових способів отримання гумінових кислот. У той же час, згідно з дослідженнями, гумінові кислоти також можуть бути отримані шляхом ферментації з використанням відходів пальмового волокна як субстрату [11] і за допомогою хімічного синтезу з використанням реакцій конденсації та полімеризації [12,13].

Різноманітність вихідної сировини також зумовлює різні концентрації гумінових кислот від 10 до 96% у готовому продукті [14]. Гумінові кислоти містять різні функціональні групи, кількість яких залежить від походження, віку, клімату та умов навколишнього середовища екстракції/виробництва

кислоти [15]. Проте здебільшого властивості гумінових кислот безпосередньо пов'язані з наявністю в їх складі оксигеновмісних груп, насамперед фенольних і карбонових [16].

Все вищезазначене передбачає широкий спектр використання гумінових кислот і солей. Наприклад, гумат калію/натрій є поширеним активатором росту рослин, який активно використовується в сільському господарстві для підвищення їх стійкості до факторів зовнішнього середовища [9]. Гумінові кислоти використовують як структуроутворювач у полімерних гідрогелях на основі желатину [1], а також при створенні сорбентів для очищення підземних вод, зокрема від іонів міді та кадмію [7,17] або для видалення афлатоксинів з харчових олій [18]. Оскільки вони складаються з функціональних груп і хінонів, ці кислоти також мають антиоксидантні, дисмутагенні та фунгіцидні властивості [13].

Вони також можуть боротися з вірусами та зменшувати запалення. Водночас завдяки антиоксидантним властивостям гумінових кислот їх можна використовувати для уповільнення процесів старіння нафтових в'язучих, зокрема дорожніх бітумів.

### 1.3.2 Використання гумінових кислот для зменшення старіння бітуму

Старіння бітуму поділяють на два етапи: технологічний і експлуатаційний. На технологічному етапі під час підготовки, транспортування або укладання асфальтобетонного полотна відсоток втрати в'язучих властивостей значно вищий, ніж на етапі експлуатації. Відомо, що ці процеси активно відбуваються під дією високих температур, вологи та сонячної радіації при контакті гарячого бітуму з киснем повітря на етапі виробництва, перекачуванні гарячого дорожнього бітуму по жолобах і зберіганні готового в'язучого в резервуарах є велика площа контакту з повітрям, а також при подальшому виготовленні готової гарячої асфальтобетонної суміші.

У результаті структура бітуму зазнає значних змін, стає твердою і крихкою за рахунок збільшення кількості асфальтенів і зменшення кількості нафтових компонентів. При подальшій експлуатації дорожнього покриття описані дефекти лише накопичуються, значно скорочуючи міжремонтні терміни.

Для уповільнення втрати бітумом в'язучих властивостей як антиоксиданту автори [14] використовували гумат калію з різною концентрацією гумінових кислот (від 30 % до 85 % залежно від сировини). За даними досліджень зразки модифікованого бітуму з додаванням 3% солі гумінової кислоти в концентрації 85% по масі до окисленого бітуму та з додаванням 1% демонструють найкращу стійкість до технологічного старіння тієї ж солі до залишкового бітуму. Таким чином, можна констатувати, що солі гумінових кислот є досить перспективними антиоксидантами для технологічного старіння бітуму.

Останні дослідження особливо актуальні для країн з чітко вираженою зміною кліматичних явищ за сезонами, зокрема для України, враховуючи, що різкі зміни температур навколишнього середовища та значна кількість опадів протягом року безпосередньо впливають на стан дорожнього покриття та термін служби [14].

Особливо цікавими та перспективними виглядають дослідження, пов'язані зі взаємодією гумінових продуктів, отриманих при переробці бурого вугілля з бітумом, завдяки певній подібності структури молекул бітуму та гумінових кислот (рисунки 1.1, 1.2) [19, 20]. На рисунку 1.1 наведено двовимірну планарну модель молекулярної структури гумінової кислоти, а на рисунку 1.2 – молекулярні структури фракцій бітумного компонента (SARA): (a) асфальтени ( $C_{50}H_{48}O_4$ ), (b) ароматичні ( $C_{46}H_{50}S$ ), (c) насичені ( $C_{20}H_{42}$ ) і (d) смоли ( $C_{50}H_{80}S$ )

В першу чергу це пов'язано з наявністю в їх структурі конденсованих циклічних ароматичних сполук. Враховуючи вищесказане, можна вважати, що бітум і гумінові кислоти є сумісними речовинами.

У той же час наявність оксигеновмісних груп у гумінових кислотах може стати додатковою сполучною ланкою їх взаємодії.

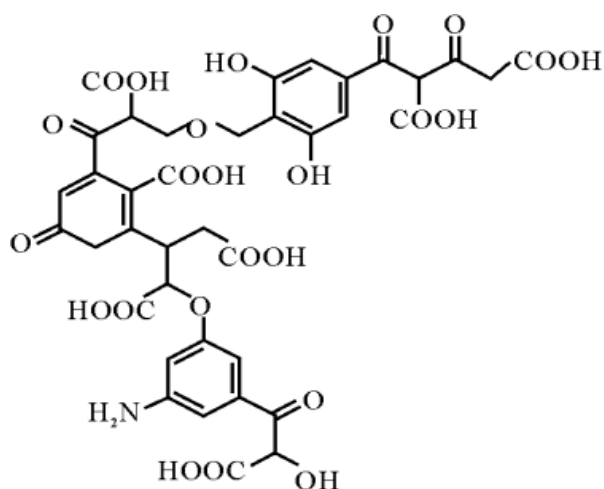


Рисунок 1.1 – Двовимірна планарна модель молекулярної структури гумінової кислоти

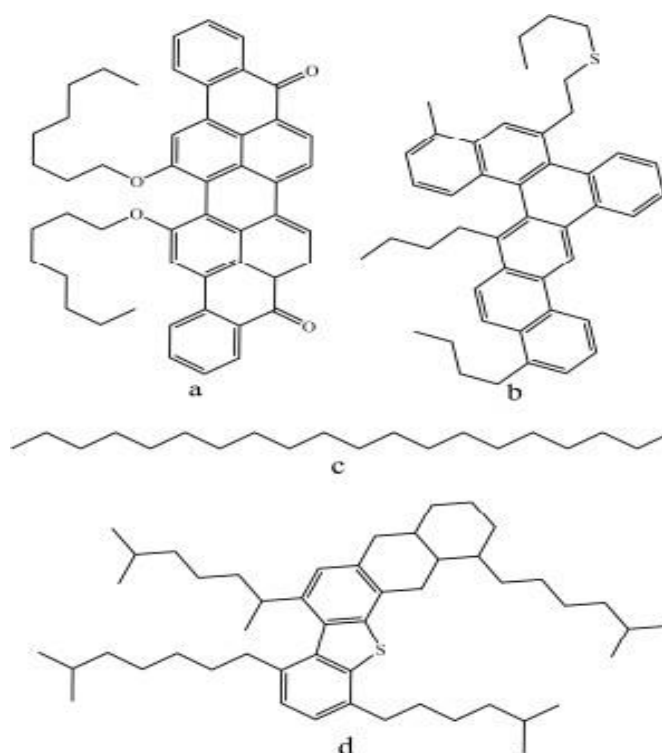


Рисунок 1.2 – Молекулярні структури фракцій бітумного компонента (SARA): (a) асфальтени ( $C_{50}H_{48}O_4$ ), (b) ароматичні ( $C_{46}H_{50}S$ ), (c) насичені ( $C_{20}H_{42}$ ) і (d) смоли ( $C_{50}H_{80}S$ )

### 1.3.3 Використання гумінових кислот у виробництві гідрогелевих матеріалів

Останні роки характеризуються великою увагою до інноваційних напрямків у розробці гідрогелевих біоматеріалів [35]. Зокрема, зовнішні фактори, такі як рН, температура, електричні та магнітні поля, світло та концентрація біомолекул, можуть бути використані для індукції вивільнення біологічно активних речовин і ліків із біоматеріалів, таких як полімерні гідрогелі [36]. Крім немодифікованих біополімерних гідрогелевих матеріалів, з яких складаються гідрогелеві системи, також використовуються добавки для підвищення їх ефективності. Такі добавки є неактивними інгредієнтами, призначеними для структурного покращення та покращення характеристик гідрогелю, а також для впливу на профіль деградації та взаємодію клітина-матрикс. Добавки включають матеріали з природних (наприклад, колаген, пектин), синтетичних (наприклад, полівініловий спирт, поллоксамери) і напівсинтетичних джерел (наприклад, похідні целюлози).

Загалом додавання наноцелюлози сприяло біоадгезії та росту клітин у створеному розумному гідрогелевому середовищі. Крім того, було доведено, що гумінові речовини, завдяки своїй здатності зшивати деякі полісахариди та білки, є матеріалами, які покращують не лише механічні властивості полімерних гідрогелів, а й безпосередньо впливають на такі властивості гідрогелю, як трансдермальну здатність [32, 37]. За аналогією в роботі [36] використовувалися ефективні трансдермальні гідрогелі на основі ефірів целюлози, в яких за рахунок підвищеної в'язкості та ступеня зшивання гідрогелю було зручно наносити гідрогелі на шкіру з достатнє проникнення активних речовин. Тому актуальним є вивчення модифікованих гуміновими кислотами нецитотоксичних альгінат-желатинових та гідроксипропілметилцелюлозо-альгінатних гідрогелів як біоматеріалів із хорошою механічною міцністю та біосумісністю, які доцільно використовувати у трансдермальних пластирах, мікрокапсулах для

біоактивних сполук, клітинах і препаратах, а також у регенеративній медицині (наприклад, для регенерації кісткової тканини) або як пластир для м'яких тканин для загоєння ран.

Зростаюче бажання знайти інноваційні способи виробництва екологічно чистих гідрогелевих матеріалів пояснює інтерес до природних біополімерів, які володіють багатьма чудовими характеристиками, включаючи легку вагу, відмінні механічні властивості, біосумісність, нетоксичність і низьку вартість [21–25]. Біополімери – це матеріали, отримані з біологічних джерел, таких як овочі, рослини, мікроорганізми, дерева, водорості, тварини, риби, ракоподібні тощо. Порівняно з синтетичними матеріалами, вони мають багато переваг, таких як природне поширення, міцна структура, гідрофільність, безліч активних центрів, механічна гнучкість, нетоксичність і біосумісність, біорозкладність і відновлюваність. Використання біополімерів дозволяє створювати «розумні» біологічно активні гідрогелі, які можуть набухати/стискатися залежно від кількості води, що присутня в них, що дозволяє їм реагувати і бути чутливими до різних зовнішніх впливів, таких як тепло, рН, молекулярні взаємодії, іонна сила тощо. [26, 27]. Біополімерні гідрогелі, як сімейство тривимірних (3D) полімерних матеріалів, в яких основна частина матриці складається з води (зазвичай 75–90%), мають відмінні дифузійні властивості і тому широко використовуються в регенеративній медицині, тканинній інженерії, штучних органах і суміжних областях [28, 29]. Зокрема, ці гідрогелі вже давно використовуються як носії для систем цільової доставки ліків завдяки великій кількості функціональних груп для іммобілізації ліків, відмінній біосумісності з навколишнім середовищем *in vivo* та контрольованому періоду деградації до саморуйнування [28, 30–32]. Встановлено [33, 38–40], що порівняно зі слабкими традиційними односітковими гідрогелями, двосіткові та багатофазні гідрогелі демонструють кращі властивості, включаючи підвищену механічну міцність, кращу гнучкість та термочутливість. Перспективним двосітковим та

багатофазним гідрогелем на основі біополімерів є гідрогель, що містить желатин (GN) та альгінат натрію (ALG), структура якого утворена гомополімерними та гетерополімерними блоками [33, 41, 42]. У роботі [26] додавання гумінових кислот (GA) як антиоксидантних, антибактеріальних, фунгіцидних та протизапальних агентів було використано як метод регулювання гелеутворення желатинових гідрогелів, а також для покращення їх ранозагоювальної здатності. За даними [41, 42], гідрогелі GN-ALG, модифіковані гуміновими кислотами, повинні стати перспективними матеріалами для гемостазу. Нещодавно автори [21] розробили біосумісний та біодеградуєчий біополімерний гідрогель з похідного хітозану, прищеплений амінокапроною кислотою (AA), який має антибактеріальні та гемостатичні властивості, що запобігають вторинній кровотечі [43], оскільки проявляє антиплазмінову активність [44], сповільнюючи руйнування тромбів та зменшуючи вторинну ранову кровотечу [45, 46]. У роботі [41] показано, що гемостатичні желатин-альгінатні гідрогелі, модифіковані гуміновими кислотами та просочені амінокапроною кислотою, мають високу швидкість набухання та здатність до набрякання, що дозволяє ініціювати каскад згортання крові вже через 30 секунд після нанесення на рану, що кровоточить. Їх сильне і швидке набухання сприяло розчиненню амінокапронової кислоти в гідрогелях і подальшій її доставці в рану в кількості 300-400 мг AA з 5 мл гідрогелю [41].

В даний час однією з найактуальніших галузей останніх розробок в галузі пакувальної промисловості є отримання матеріалів, які б поєднували високий рівень базових характеристик (міцність, газо- та/або вологостійкість) зі здатністю відходів пакування біорозкладатися [47].

Сучасні дослідження в галузі біодеградабельних матеріалів, включаючи тару та пакування, виконуються у двох основних напрямках:

– розробка композицій з полімерних матеріалів з додаванням речовин, які під впливом мікроорганізмів швидко розкладаються і повністю мінералізуються (таким чином полімери можуть бути виготовлені як з

нафтохімічної, так і з відновлюваної сировини рослинного або тваринного походження);

– синтез полімерних матеріалів із властивостями до швидкого розкладання [48].

Залежно від способу виробництва біодеградабельні пакувальні матеріали поділяються на:

- матеріали, отримані синтетичними засобами;
- матеріали на основі природних полімерів, отримані шляхом біологічної модифікації останніх;
- використання добавок, які дають синтетичним полімерам здатність розкладатися на безпечні компоненти під час утилізації.

З іншого боку, нещодавно людство вішло в період глобальної пандемії, спричиненої коронавірусом COVID–19, тому майже кожен житель планети стикається з необхідністю використання антибактеріальних масок та засобів гігієни. Ця проблема є не менш актуальною з точки зору використання різних пакувальних матеріалів. В останні роки спостерігається значне збільшення використання різних бактерицидних та фунгіцидних добавок до полімерів у Західній Європі та Америці, особливо у медичному секторі, виробництві пакування, що контактує з харчовими продуктами. Саме тому сучасний стан харчової промисловості та напрямок розвитку харчових технологій спрямовані на поліпшення якості продуктів харчування та гармонізацію заходів щодо зберігання харчових продуктів з урахуванням їх безпеки. Вітчизняні та зарубіжні дослідники плідно працюють над розробкою сучасних технологій антибактеріальної тари та пакування.

Загальні напрямки досліджень можна класифікувати таким чином:

- включення антимікробних речовин у пакувальні пакети, з якого при зберіганні вивільняються леткі біологічно активні речовини;
- пряме включення антимікробних засобів у пакувальну плівку;

– покриття пакування матрицею, яка поводить ся як носій антимікробного агента і може вивільняти антимікробні агенти на поверхні продукту.

Ось чому вирішення проблем мікробіологічного забруднення тари з біодеградабельних полімерних матеріалів у харчовій промисловості шляхом розширення асортименту пакувальних біоплівок з бактерицидними властивостями є дуже важливим.

Біодеградабельні плівки з антибактеріальною дією сьогодні мають обмежене розповсюдження, але в науковій літературі є дані про їх виробництво. Плівки на основі крохмалю або полімолочної кислоти, які збільшують термін збереження зеленого перцю та мінімально обробленого салату, описані у [49, 50]. Вказується, що додавання ефірної олії як антимікробного засобу може покращити ефективність біодеградабельних плівок при консервуванні харчових продуктів. Дослідження [50, 51] підтвердили, що додавання антимікробних засобів, таких як ефірна олія гвоздики або орегано, зменшило кількість дріжджів, цвілі та бактерій у крохмальних плівках. Також було встановлено [52], що змішування крохмалю з полівініловим спиртом (ПВС) та альгінатом (потрійна суміш полімерів) дозволяє отримати плівки, які були б більш стійкими до розтягування, менш проникними для водяної пари та менш гідрофільними, ніж плівки, які містять лише крохмаль. Дуже перспективним синтетичним матеріалом для виробництва пакувальних біоплівок з бактерицидними властивостями є ПВС – універсальний полімер з великим промисловим застосуванням, який отримують лише шляхом синтезу, при цьому основний ланцюг ПВС містить зв'язки С–С, які сприяють швидку його біодеградацію [53–55].

Таким чином, поєднання двох фактично протилежних характеристик в пакувальному полімерному матеріалі – біостійкості до мікроорганізмів та біодеградації – є дуже складним завданням. Фактично, необхідно отримати пакувальний матеріал, який впродовж періоду використання буде стійким до

дії різних бактерій і навіть запобіжить їх появу, а в майбутньому цей самий матеріал вже має здатність до біорозкладання.

У гідрогелевих матеріалах для трансдермальної доставки дуже важливо забезпечити пролонговану біодоступність цільових біологічно активних речовин через шкірний бар'єр за наявності високої адгезії до шкіри, стабільність їх геометричних розмірів і збереження форми в температурних умовах протягом усього періоду дії. вплив на шкіру людини. Такого комплексу властивостей гідрогелевих матеріалів для трансдермальної доставки можна досягти шляхом дослідження оптимізованого рівня в'язкості, електропровідності та структуроутворення гідрогелів. Наприклад, у [23] було показано, що завдяки збільшенню в'язкості та структуруванню поліакриламід-полідофамінових гідрогелів з наночастинками мезопористого кремнезему були отримані гідрогелеві пластри з високою адгезивністю для трансдермальної доставки ліків. Тому початкові дослідження полягали у визначенні залежності умовної в'язкості та електропровідності біоактивних гуміново-полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі желатину та альгінату натрію, а також на основі гідроксипропілметилцелюлози та альгінату натрію від різного вмісту гумінових кислот. у них. Відповідно до [24], електропровідність біоактивних гумінових полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів, що пов'язано з вмістом іоногенних речовин, фактично можна використовувати як міру рівня гідратації за допомогою високощільної та жорсткої мережі у водорозчинних полімерних гідрогелевих матеріалах. Результати показані на рисунках 1.3 і 1.4 відповідно.

З рисунків 1.3 та 1.4 [27–29] видно, що зі збільшенням вмісту гумінових кислот у біоактивних гуміново-полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалах як на основі желатину, так і на основі альгінату натрію, на основі гідроксипропілметилцелюлози та альгінату натрію зростає умовна в'язкість та електропровідність.

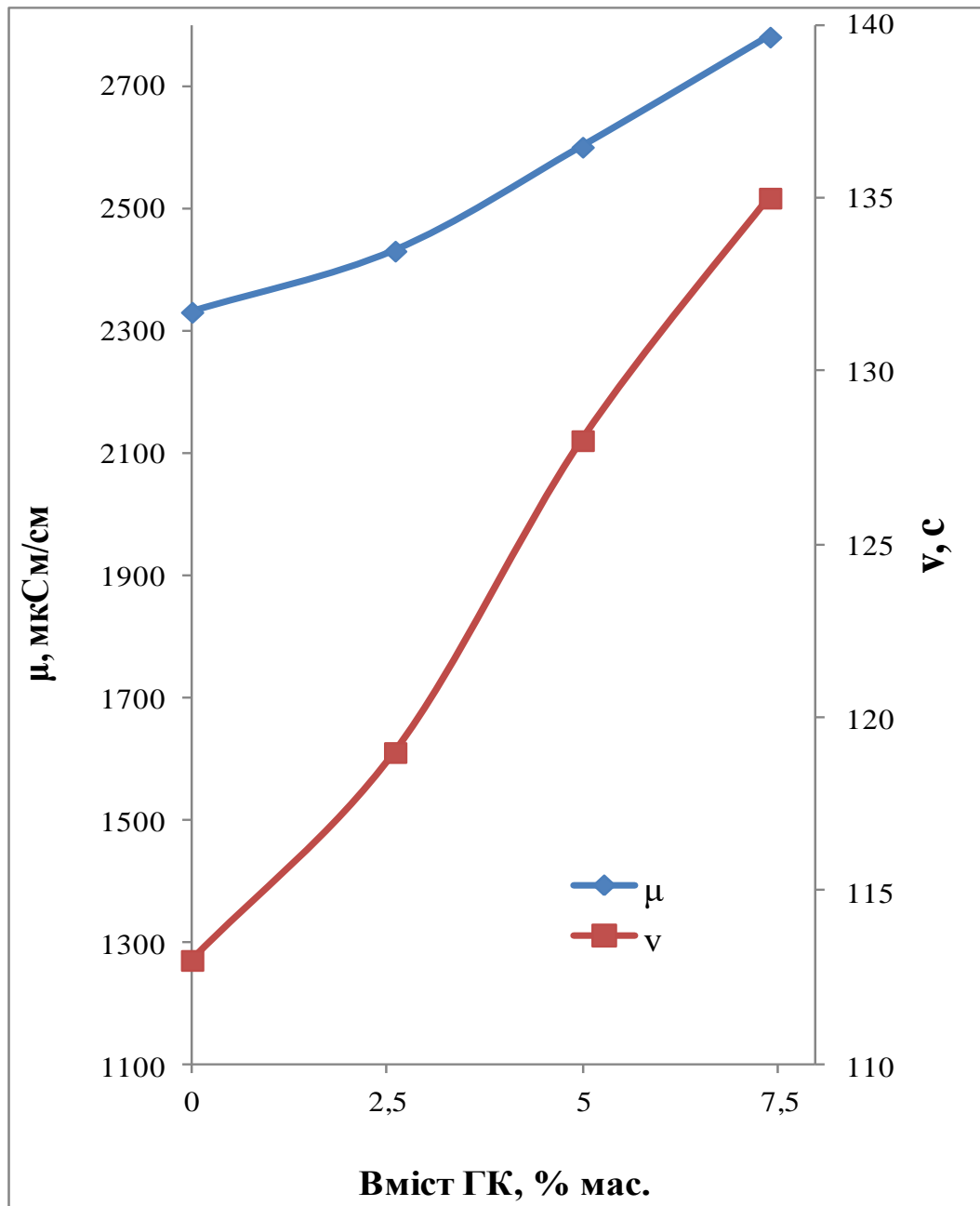


Рисунок 1.3 – Залежності умовної в'язкості ( $\nu$ , с) та електро-провідності ( $\mu$ , мкСм/см) біоактивних гуміно-полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі желатину та альгінату натрію від різного вмісту в них гумінових кислот

Такі зміни свідчать про такі особливості модифікації процесів структуроутворення гуміновими кислотами біоактивних гуміно-полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі желатину, гідроксипропілметилцелюлози та альгінату натрію:

- щільніша та жорсткіша мережа біологічно активного гумусово-полімерного гідрогелю за рахунок водневих зв'язків [32, 37];
- утворення більшої кількості агломератів у біологічно активному гуміновому полімерному гідрогелі [32, 38].

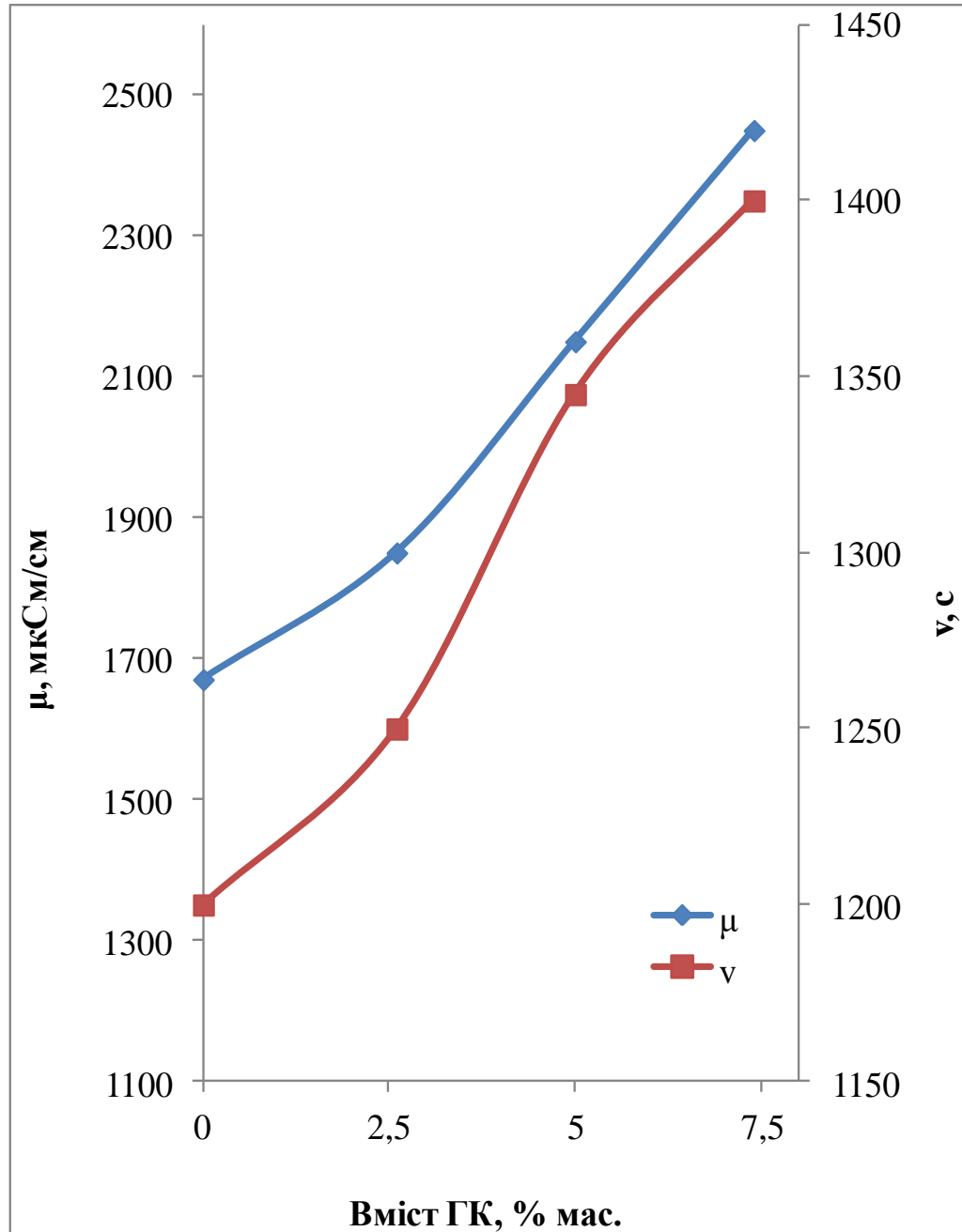


Рисунок 1.4 – Залежності умовної в'язкості ( $\nu$ , с) та електропровідності ( $\mu$ , мкСм/см) біоактивних гуміно-полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі гідроксипропілметилцелюлози та альгінату натрію від різного вмісту в них гумінових кислот

На підставі досліджень [39, 40] можна запропонувати механізм взаємодії альдегідних груп альгінату натрію з вільними аміногрупами желатину з утворенням азометинових зв'язків (основ Шиффа) при модифікації гуміновими кислотами. Пропонована хімічна структура систем альгінат натрію – желатин, модифікованих гуміновими кислотами, показана на рисунку 1.5.

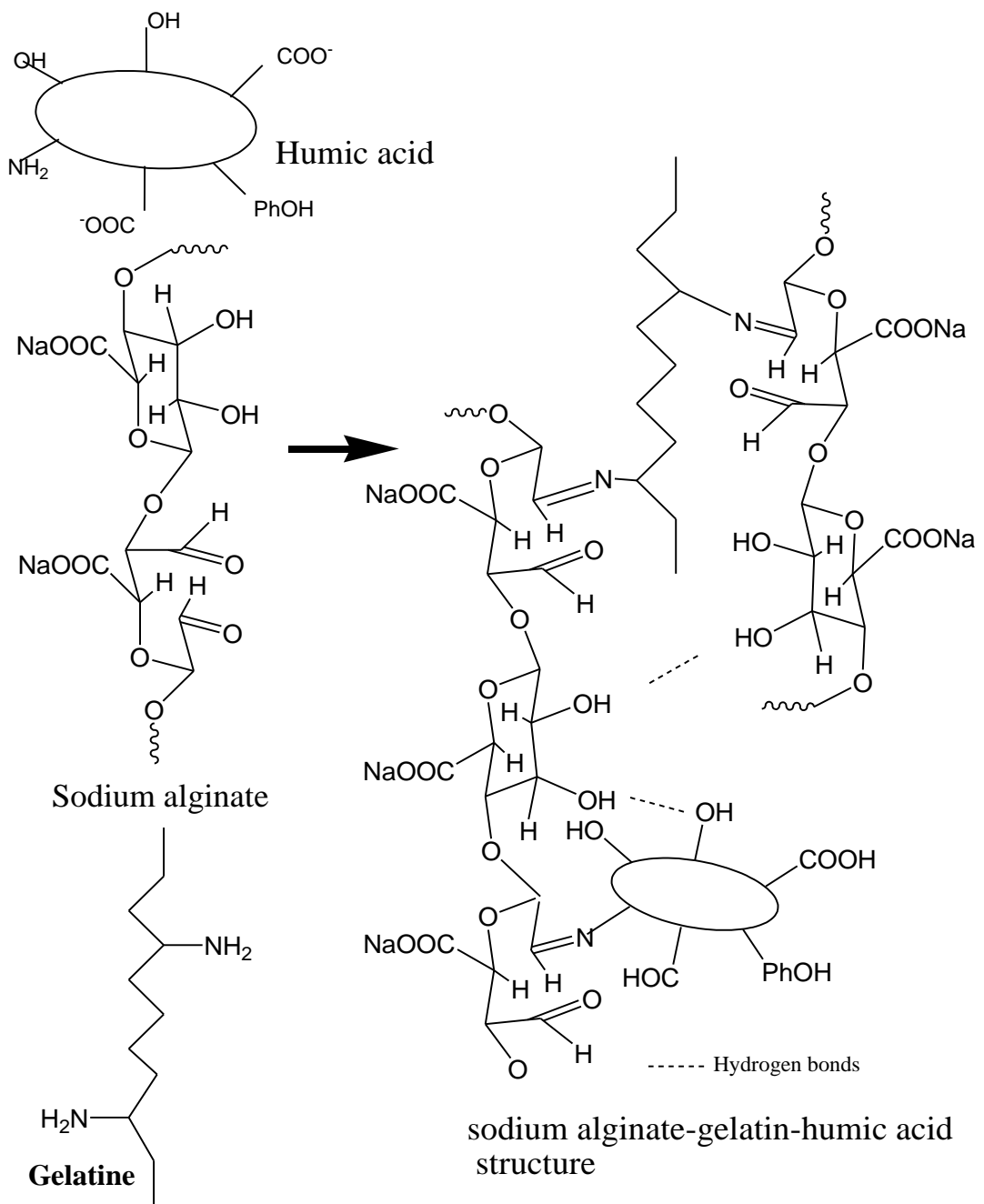


Рисунок 1.5 – Хімічна структура систем альгінат натрію – желатин, модифікованих гуміновими кислотами

На основі вищеписаних досліджень запропоновано загальну схему хімічної будови систем гідроксипропілметилцелюлоза–альгінат натрію, модифікованих гуміновими кислотами, яка наведена на рисунку 1.6.

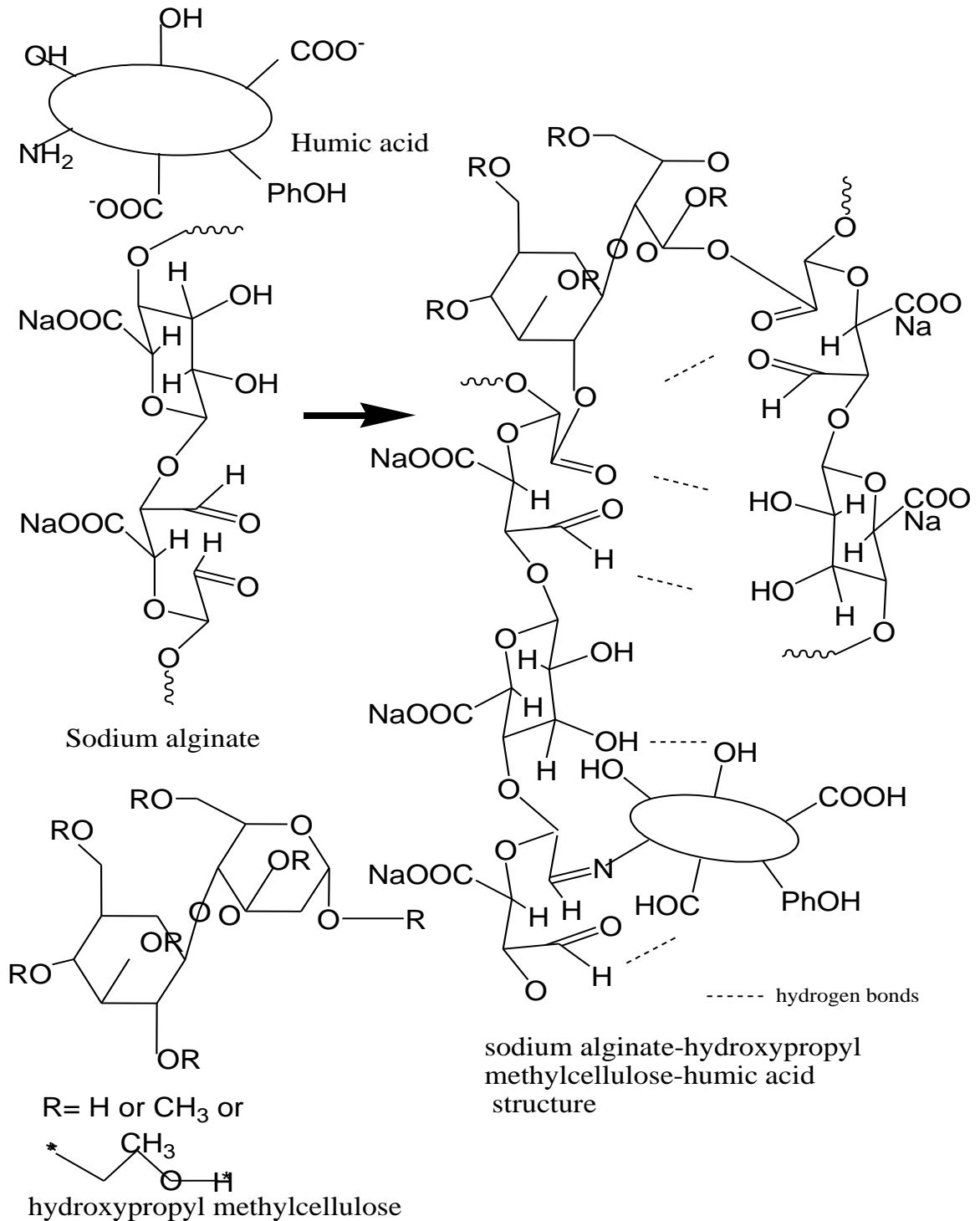


Рисунок 1.6 – Хімічна структура систем гідроксипропілметилцелюлоза–альгінат натрію, модифікованих гуміновими кислотами

Утворення більш жорсткої сітки та посилення процесів агломерації в гідроксипропілметилцелюлозі – запропоновано системи альгінату натрію, модифіковані гуміновими кислотами за рахунок додаткових супрамолекулярних взаємодій між функціональними групами та збільшення кількості водневих зв'язків.

#### 1.4 Висновки за розділом 1

1. Україна володіє значним потенціалом бурого вугілля, який залишається недостатньо використаним. Балансові запаси бурого вугілля в Україні становлять понад 2,5 млрд тонн, з яких більшість припадає на категорії А+В+С1. Найбільші обсяги запасів зосереджені в Дніпропетровській, Кіровоградській та Харківській областях, де налічується понад половина з 80 відомих родовищ. Проте лише незначна частина цих родовищ наразі освоєна або використовується промислово. Основна частина вугільних ділянок має статус перспективних або резервних, що свідчить про широкі можливості для розвитку нових технологій добування та переробки бурого вугілля з урахуванням сучасних екологічних вимог і стратегії енергетичної незалежності України.

2. Фізико-хімічні властивості бурого вугілля визначають його обмежене застосування як енергоносія, але високу цінність як джерела органічних речовин.

Буре вугілля, згідно з міжнародними і національними класифікаціями (ДСТУ, ISO, ASTM), характеризується низьким ступенем вуглефікації, високим вмістом вологи, летких речовин і кисневмісних функціональних груп, а також низькою теплотою згорання. Ці параметри значно обмежують його ефективне використання в енергетиці. Водночас така структура робить буре вугілля привабливою сировиною для хімічної переробки, зокрема для отримання гумінових кислот, біологічно активних речовин та толуолорозчинних екстрактів, що мають високу добавлену вартість.

3. Гумінові кислоти, екстраговані з бурого вугілля, демонструють широкий спектр прикладного значення у сільському господарстві, екотехнологіях та промисловості. Завдяки наявності фенольних, карбоксильних та інших функціональних груп, гумінові кислоти проявляють високу хімічну активність, здатність до сорбції важких металів, покращення властивостей ґрунту, стимуляції росту рослин та зменшення токсичності забруднювачів. Їх використання є особливо актуальним в умовах сучасних екологічних викликів, включаючи очищення ґрунтів, забруднених внаслідок воєнних дій. Крім того, екстракція гумінових кислот з бурого вугілля є прикладом реалізації принципів «зеленої хімії» та циркулярної економіки, що відповідає сучасним європейським екологічним стандартам.

4. Гумінові кислоти є ефективними компонентами біополімерних гідрогелів для застосування в медицині, упаковці та екологічних матеріалах. Інтеграція гумінових кислот у гідрогелеві матриці з желатину, альгінату натрію або гідроксипропілметилцелюлози сприяє формуванню стабільної, біосумісної, антибактеріальної та механічно міцної системи. Такі гідрогелі демонструють підвищену в'язкість, електропровідність, швидкість набухання і потенціал до пролонгованого вивільнення активних речовин. Це дозволяє використовувати їх у трансдермальних пластирах, ранових покриттях, біорозкладних упаковках з антибактеріальними властивостями, а також у систем доставки ліків та тканинній інженерії. Ураховуючи ці властивості, гумінові кислоти виступають універсальним функціональним інгредієнтом для створення новітніх біоматеріалів із високим рівнем безпеки та ефективності.

5. Застосування солей гумінових кислот дозволяє ефективно зменшувати процеси старіння бітуму, що є перспективним для дорожнього будівництва.

Додавання калієвих або натрієвих гуматів до дорожнього бітуму в концентрації 1–3% дозволяє знизити інтенсивність процесів окиснення та втрати в'язучих властивостей на етапах виробництва, зберігання і

транспортування асфальтобетонних сумішей. Це пов'язано з антиоксидантними властивостями гумінових кислот і їхньою хімічною сумісністю з бітумами завдяки наявності ароматичних циклів та полярних груп. Такий підхід дозволяє продовжити термін служби дорожнього покриття, зменшити частоту ремонтів і покращити екологічність дорожніх технологій.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали і методи до Розділу 3 «Оптимізація процесу вилучення толуолу та екстракту гумінових кислот з бурого вугілля»

Для визначення показників якості вугілля були застосовані наступні стандартні методи: ISO 18283:2022 Вугілля та кокс – Ручний відбір проб; ДСТУ 4096-2002 Вугілля буре, кам'яне, бітумінозне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбирання та підготовки проб для лабораторних випробувань; ДСТУ 8699:2016 (ISO 18283:2022) Кам'яне вугілля, антрацит і кокс. Ручний відбір проб; ISO 17246:2010 Вугілля – Експрес-аналіз; ISO 334:2020 Вугілля та кокс – Визначення загальної сірки; ISO 589:2008 Два методи визначення загальної вологості кам'яного вугілля, двоступеневий метод та одноступеневий метод; ISO 1170: 2020 Вугілля та кокс – Розрахунок аналізів на різні основи; ISO 17247:2020 Вугілля та кокс – Кінцевий аналіз; ISO 975:2021 Буре вугілля та лігніти – Визначення виходу бензолорозчинного екстракту – Напівавтоматичний метод; ISO 5073:2021 Буре вугілля та лігніти – Визначення вмісту гумінових кислот.

Структурні параметри толуольного екстракту та гумінових кислот розраховували за відомими формулами:

– величина  $C_{ar}$  характеризує вміст ароматичного вуглецю в органічній речовині відносно загального вмісту вуглецю в ній:

$$C_{ar} = 3,4 \cdot \frac{c^{daf}}{100 - c^{daf}}, \quad (2.1)$$

– параметр  $\delta$ , який характеризує ступінь ненасиченості воднем одиниці маси органічної речовини, розраховується за формулою:

$$\delta = \frac{C^{daf}}{6} - H^{daf} + \frac{O^{daf} + N^{daf} + S_t^d}{21}, \quad (2.2)$$

де  $C^{daf}, H^{daf}, O^{daf}, N^{daf}$  та  $S_t^d$  - вміст елементів в органічній речовині вугілля, %;

– параметр  $cA$ , що вказує на ступінь молекулярної асоціації органічної речовини, розраховується як:

$$cA = 1 - \frac{H^{daf} + 0.125 \cdot (O^{daf} + N^{daf} + S_t^d)}{0.333 \cdot C^{daf}}, \quad (2.3)$$

де  $C^{daf}, H^{daf}, N^{daf}, S_t^d$  вміст елементів у вугіллі, %.

Екстракційний апарат, який використовували для визначення толуольного екстракту, зображено на рисунку 2.1. Екстракційний апарат складається з наступних компонентів: плоскодонної конічної колби місткістю 500 см<sup>3</sup> зі шліфом 40/30; зворотного холодильника зі шліфом 40/30 і довжиною не менше 400 мм; екстракційної насадки з фільтрувального паперу діаметром 30 мм і довжиною 90 мм, розміщеної в сітчастому каркасі.

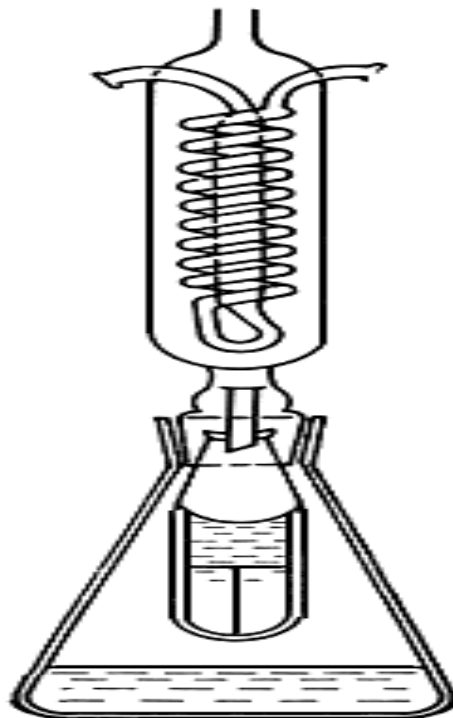


Рисунок 2.1 – Прилад для визначення толуольного екстракту

## 2.2 Матеріали і методи до Розділу 4 «Модифікація біоплівок та отримання біоактивних гідрогелевих трансдермальних матеріалів»

Матеріали для розробки біоактивних гуміно-полімерних трансдермальних гідрогелів: желатин харчовий R-11 (Україна); альгінат натрію (Китай); гідроксипропілметилцелюлоза марки Walocel™, продукт виробництва Dow Corning (США); гумінові кислоти отримані екстрагуванням з Морозівського родовища дніпровського бурого вугілля.

Желатин харчовий марки R-11: основні показники якості наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Показники якості желатину R-11

№	Показники	Характеристика і норма
1	2	3
1	зовнішній вигляд	зерна
2	колір	світло-жовтий
3	запах	відсутня
4	смак	без смака
5	розмір частинок, мм, не більше	10
6	масова частка частинок менше 0,5 мм, %, не більше	30
7	тривалість розчинення, хв, не більше	25
8	показник активності іонів водню у водному розчині желатину з масовою часткою 1%, одиниці, рН	від 5 до 7
9	масова частка вологи, %, не більше	16
10	зольність, %, не більше	2,0
11	міцність розчину з масовою часткою желатину 10%, N, не менше	11
12	динамічна в'язкість розчину з масовою часткою желатин 10%, мПа·с, не менше	20,0

Продовження таблиці 2.1

1	2	3
13	температура топлення желе з масовою часткою желатину 10%, °С, не менше	32
14	прозорість розчину з масовою часткою желатину 5%, %, не менше	45
15	домішок, %, не більше	не дозволяється
16	сірчана кислота в перерахунку на SO <sub>2</sub> , %, не більше	0,075
17	мезофільні аеробні та факультативні анаеробні мікроорганізми, КУО, в 1 г желатину, не більше	1·10 <sup>5</sup>
18	коліформні бактерії (коліформні) в 0,01 г желатину	не дозволяється
19	патогенні мікроорганізми (в т.ч. сальмонели), в 25 г	не дозволяється
20	бактерії, що розріджують желатин, КУО, в 1 г желатину, не більше	2·10 <sup>2</sup>

Альгінат натрію: природний вуглевод амілози, видобутий із морських водоростей. Основні характеристики представлено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Показники якості альгінату натрію

№	Назва показника	Характеристика і норма
1	2	3
1	зовнішній вигляд	порошок
2	колір	біло-кремовий
3	запах	відсутня
4	смак	без смака
5	розчинність у воді	висока
6	середня молекулярна маса, г/моль	32,000–200,000
7	розмір частинок, 80 mesh, %	95,0
8	в'язкість розчину, мПа·с	800–900
9	pH	6,0–8,0

Продовження таблиці 2.2

1	2	3
10	нерозчинні в воді речовини, %	$\leq 2$
11	зольність, %	18–27
12	загальний вміст бактерій, cfu\г	$\leq 5000$
13	salmonela	відсутня у 10 г
14	грибки і дріжджі	$\leq 500$

Гідроксипропилметилцелюлоза (рисунок 2.2): природний водорозчинний полімер. Фізичні властивості гідроксипропилметилцелюлози наведені в таблиці 2.3.

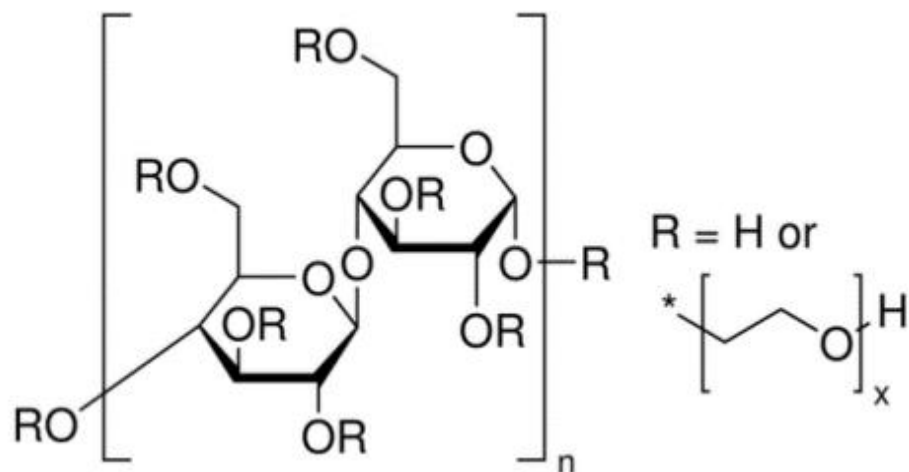


Рисунок 2.2 – Структурна формула гідроксипропилметилцелюлози

Таблиця 2.3 – Фізико-хімічні властивості гідроксиетилцелюлози

Показник	Значення
розчинність	водорозчинна, уповільнена розчинність у холодній воді з нейтральним рН
вологоємність	7 %
колір	білий
рН розчин 1 %	6,4

Ця речовина легко і швидко розчиняється в гарячій або холодній воді, утворює розчини з різним рівнем в'язкості. Як каталізатор зшивання гібридних екологічно чистих біорозкладаних полімерних плівок використовується лимонна кислота (99,88%) за [75].

Спочатку готують розчин желатину (7%). Визначену його кількість поміщали в 50 см<sup>3</sup> дистильованої води (попередньо нагрітої до 90 ± 2°C) і перемішували до отримання прозорого розчину.

Потім готують розчин гідроксипропілметилцелюлози (8%). Визначену кількість поміщали в 50 см<sup>3</sup> дистильованої води (попередньо нагрітої до 90 ± 2°C) і перемішували до отримання прозорого розчину.

Для отримання суміші желатину та альгілату натрію певну кількість розчину альгілату натрію (2,5%) додають до попередньо приготовленого розчину желатину (7%) і перемішують до однорідності за допомогою магнітної мішалки (Magnetic stirrer MM-7P).

Для отримання суміші гідроксипропілметилцелюлози та альгілату натрію певну кількість розчину альгілату натрію (2,5%) додавали до попередньо приготовленого розчину гідроксипропілметилцелюлози (8%) і перемішували до однорідності за допомогою магнітної мішалки. Після цього вищевказані розчини змішували з гуміновими кислотами і отримували розчини, в яких концентрація гумінових кислот становила 2,5, 5 або 7,5%.

Кондуктометричні дослідження розчинів проводили на комбінованому TDS-метрі HM digital COM-100 (США), діапазон шкали: питома провідність: від 0 до 9990 мкСм/см (9990 μS/cm); температура: від 0 до 55°C; похибка: ±2%.

В'язкість визначали згідно з ISO 2431. Метод базувався на визначенні в'язкості розчину у вільному потоці, за яку приймали час безперервного протікання в секундах об'єму 50 см<sup>3</sup> досліджуваного матеріалу через каліброване сопло діаметром 4 мм віскозиметра ВЗ-246 при певній температурі.

Ступінь набухання біологічно активного гумусово-полімерного трансдермального гідрогелю розраховували за наступною формулою:

$$Q = 100 \times \left( \frac{m_1 - m}{m} \right), \quad (2.4)$$

де  $m_1$  – маса набряклої проби, г;

$m$  – маса наважки до замочування у водному розчині, г.

Для визначення волого-ліпідного балансу шкіри використовувався професійний аналізатор вологості та жирності шкіри Belulu Skin Checker (Японія). Цей прилад працює на основі методу аналізу біоелектричного опору (BIA), який вимірює опір тканин шкіри під дією електричного струму. Ми вимірювали волого-ліпідний баланс в області навколо очей до та після нанесення трансдермальних біологічно активних гуміно-полімерних гідрогелевих матеріалів протягом 15 хвилин у п'яти жінок віком 23–35 років.

Для кожного біологічно активного гуміно-полімерного гідрогелевого трансдермального матеріалу було проведено три паралельних експерименти. Статистичну обробку виражали як середнє значення з його стандартним відхиленням (середнє  $\pm$  стандартне відхилення) для кожного зразка. Статистичний аналіз проводили за допомогою  $t$ -критерію Стьюдента, і відмінності вважалися значущими при  $p$ -значеннях нижче 0,05. Дані, представлені в дослідженні, є середніми значеннями із зазначеною похибкою. Ці похибки наводяться за відхиленням отриманих значень від середнього арифметичного та/або допустимими похибками за методиками визначення окремих показників.

У нашій роботі досліджено реологічні властивості термочутливих біологічно активних желатин-альгінатних гідрогелів, просочених амінокапроною кислотою, що містять 14% NG, 6,4% ALG та  $\sim 0,2$  г/см<sup>3</sup> АА, у тому числі модифікованих гуміновими кислотами (2,5–7,5%), а також вивчено *in vitro* їхню здатність до згортання крові за фізіологічної

температури з метою оптимізації складу для забезпечення високої гемостатичної ефективності.

Для приготування желатин-альгінат-гумінових гідрогелів використовували желатин харчовий Р-11 виробництва ТМ «Мрія», ПАТ «Укроптбакалія», Україна, альгінат натрію (молекулярна маса  $\approx 216$  г/моль) виробництва Lianyungang Fengyun Seaweed Manufacturer Co., Ltd., Китай та порошок амінокапронової кислоти виробництва ТОВ «УманьХімТрейд», Україна. Гумінові кислоти з нанодисперсністю в діапазоні 52 – 380 нм отримували екстракцією з бурого вугілля, як описано в [70–72]. Кров отримували безпосередньо з серця кролів під наркозом, як описано в [73].

Для приготування желатин-альгінат-гумінових гідрогелів, що містять 14% за масою NG, 6,4% за масою ALG і від 2,5 до 7,5% за масою HA, спочатку попередньо розраховану кількість желатину поміщали в дистильовану воду, попередньо нагріту до  $90 \pm 2^\circ\text{C}$ , і перемішували на водяній бані за допомогою магнітної мішалки VEVOR 85–2 з нагрівальною пластиною до отримання чистого желатинового розчину. Потім до желатинового розчину додавали альгінат натрію і перемішували магнітною мішалкою VEVOR 85–2 з нагрівальною пластиною до отримання однорідного желатин-альгінатного розчину. Перед додаванням до желатин-альгінатного розчину гумінові кислоти частково розчиняли у водних лужних розчинах NaOH (1 мас. %). Для просочення гідрогелів амінокапроновою кислотою до  $5 \text{ см}^3$  зразка золю, що відповідає кожному з желатин-альгінатних гідрогелів, включаючи модифіковані гуміновими кислотами, додавали 1,018 г порошку AA, нагрівали до температури вище  $50^\circ\text{C}$  і ретельно перемішували до отримання суспензії, яку після охолодження перетворювали на гідрогелі GN-ALG-AA, GN-ALG-HA2.5-AA, GN-ALG-HA5-AA або GN-ALG-HA7.5-AA відповідно.

Були проведені реологічні вимірювання для вивчення температури переходу гель-соль отриманих біополімерних гідрогелів. Для цього

використовували стандартний метод визначення кінематичної в'язкості ( $\text{мм}^2/\text{с}$ ) за допомогою скляного віскозиметра ВПЖ–2 3.35 з діаметром капіляра 3,35 мм і константою віскозиметра 10. При підвищенні температури реєстрували температуру переходу гелю в золь як температуру, при якій золь починав вільно протікати через капіляр діаметром 3,35 мм. Температуру контролювали під час вимірювання кінематичної в'язкості шляхом точного регулювання температури на водяній бані, в яку занурювали віскозиметр.

Для характеристики морфології висушених гідрогелів використовували скануючу електронну мікроскопію (SEM) з використанням Zeiss ULTRA Plus SEM з вторинним електронним об'єктивом. Оптичні мікрофотографії гемостатичних гідрогелів з краплями крові на поверхні отримували за допомогою цифрового мікроскопа HD color CMOS Sensor (Китай).

Гемостатичну здатність желатин-альгінатних гідрогелів, модифікованих гуміновими кислотами та просочених амінокапроновою кислотою, визначали *in vitro*. Попередній тест полягав у візуальному спостереженні за потемнінням крові, капнутої на поверхню гемостатичного гідрогелю, нагрітого до фізіологічної температури  $37^\circ\text{C}$ . Потім використовували модифікований желатин-агінатний гідрогель, просочений гуміновими речовинами (рисунки 2.3–2.6).



Рисунок 2.3 – Чистий розчин гідроксипропілметилцелюлози

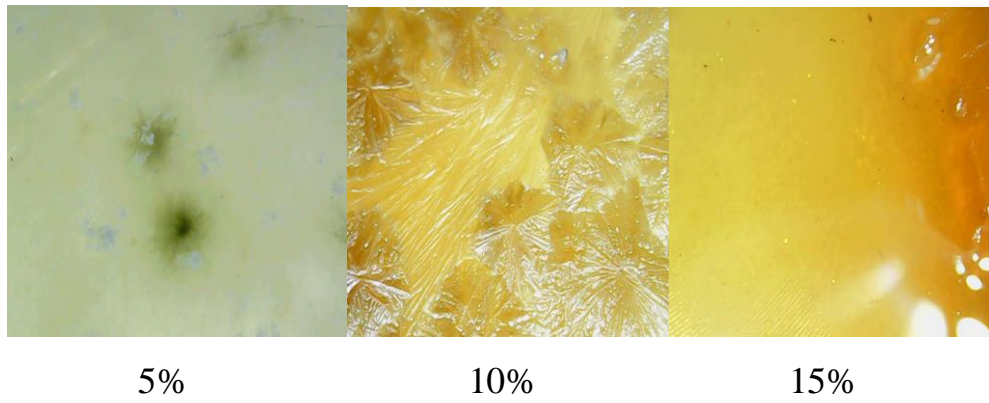


Рисунок 2.4 – Розчин гідроксипропілметилцелюлози з гуміновими кислотами з зразка № 1

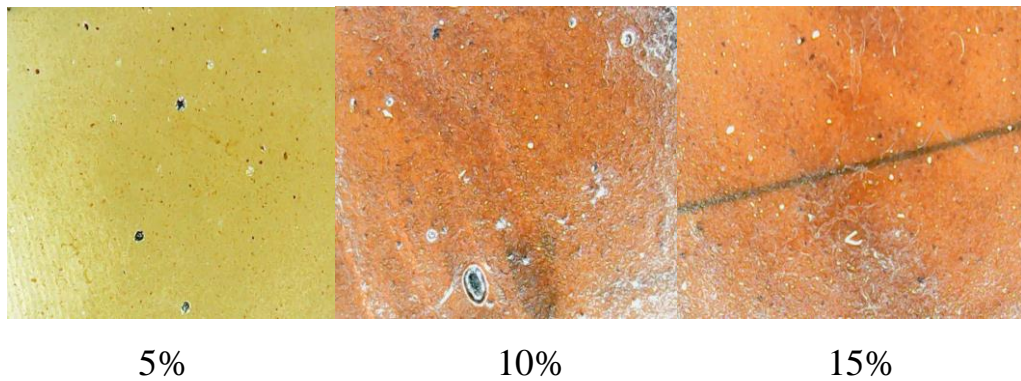


Рисунок 2.5 – Розчин гідроксипропілметилцелюлози з гуміновими кислотами з зразка № 2

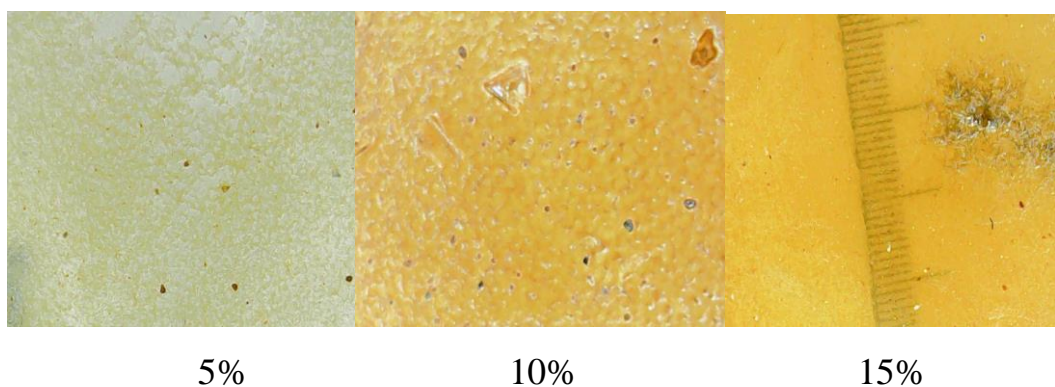


Рисунок 2.6 – Розчин гідроксипропілметилцелюлози з гуміновими кислотами з зразка № 3

За цим було використано модифікований тест на час згортання, метод краплі Моравіца і Альтхаузена, для визначення часу згортання, який є

загальним терміном для часу, необхідного для того, щоб зразок крові утворив згусток, тобто коагулював [70]. У клінічних умовах медичні працівники вимірюють час згортання як час, необхідний для утворення фібрину в крові, що є однією з перших ознак згортання.

Нормальний діапазон часу згортання становить 2–15 хвилин [70]. У тесті ми вимірювали час, необхідний для згортання крові на скляній пластині, покритій гемостатичним гідрогелем, при температурі 37°C. Для цього на поверхню гемостатичного гідрогелю переносили краплю свіжої кролячої крові так, щоб на поверхні гідрогелю утворилася пляма крові діаметром 4–6 мм площею 1 см<sup>2</sup>, і кожні 30 секунд прикладали до плями крові скляну паличку з кулькою на кінці. Момент появи перших ниток фібрину вздовж стрижня вважали початком згортання крові. Час згортання визначали за інтервалом між нанесенням краплі крові на поверхню гідрогелю та утворенням ниток фібрину.

Досліди з вивчення кінематичної в'язкості та часу згортання гемостатичних желатин-альгінатних гідрогелів, модифікованих гуміновими кислотами та просочених амінокапроною кислотою, проводили в трьох повторностях для забезпечення відтворюваності.

Отримані дані були представлені у вигляді середніх значень та стандартних відхилень. Для статистичного аналізу нормальність даних оцінювали за допомогою критерію множинного порівняння Тьюкі (Tukey's multiple comparison post hoc test) з використанням ANOVA. Параметри, використані в аналізі ANOVA, мали значення значущості  $p < 0,05$  на 95% довірчому рівні.

Використовували ПВС (Kuraray, Японія) марки «Mowiol 6–98» (марка Clariant) зі ступенем гідролізу 98,4%, вмістом твердої речовини 98,9% та молекулярною масою ( $M_w$ ) 150000.

Розчини ПВС з концентрацією 10%, були отримані розчиненням полімеру у масовому співвідношенні ПВС:дистильована вода 1:10 при нагріванні до 90–100°C. Для аналізу реологічних властивостей були отримані

розчини ПВС при різних концентраціях гумінової кислоти (5, 10, 15%). Зразки перемішували при кімнатній температурі до повного розчинення ПВС. Потім з розчинів брали проби об'ємом 50 см<sup>3</sup>.

### 2.3 Матеріали та методи до Розділу 5 «Використання продуктів переробки бурого вугілля як добавки до дорожнього нафтового бітуму»

Гумінові кислоти екстрагували з усередненої проби бурого вугілля українського походження (Черкаська область). Характеристика бурого вугілля за показниками технічного та елементного аналізів та значення вищої та нижчої теплоти згоряння наведені в таблицях 2.4 і 2.5. Хімічний аналіз золи бурого вугілля наведено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.4 – Технологічні властивості бурого вугілля

$W_t^r$ , %	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$S_t^d$ , %	$V^d$ , %	$Q_s^{daf}$ , %	$Q_i^r$ , %
17,0	16,8	48,7	2,50	29,1	33,88	13,60

Вологість у робочому стані ( $W_t^r$ ) становить 17,0%, а в аналітичному стані ( $W^a$ ) 16,8%. Зольність ( $A^d$ ) дорівнює 48,7%, що свідчить про високий вміст мінеральних речовин. Вміст загальної сірки ( $S_t^d$ ) становить 2,50%, а вихід летких речовин ( $V^d$ ) 29,1%. Найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан ( $Q_s^{daf}$ ) складає 33,88 МДж/кг, а нижча теплота згоряння ( $Q_i^r$ ) 13,60%. Ці показники характеризують буре вугілля як низькосортне паливо з високою вологістю та зольністю, що обмежує його енергетичне використання, але робить перспективним для хімічної переробки.

Таблиця 2.5 – Елементний аналіз бурого вугілля

$C^d$ , %	$H^d$ , %	$N^d$ , %	$O_d^d$ , %
41,47	2,30	0,66	4,36

Карбон ( $C^d$ ) складає 41,47%, що є типовим для низькосортного вугілля з невисоким ступенем вуглефікації. Вміст гідрогену ( $H^d$ ) становить 2,30%, азоту ( $N^d$ ) 0,66%, а кисню ( $O_a^d$ ) 4,36%. Такий розподіл елементів свідчить про значну частку кисневмісних функціональних груп і помірний рівень органічної речовини. Низький вміст азоту і гідрогену підкреслює органічну природу бурого вугілля, яке може виступати сировиною для виділення гумінових кислот і застосування у хімічних технологія.

Таблиця 2.6 – Хімічний склад золи бурого вугілля

SiO <sub>2</sub> , %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	MgO, %	CaO, %	Na <sub>2</sub> O, %	K <sub>2</sub> O, %	SO <sub>3</sub> , %
70,08	9,83	3,24	0,88	5,43	0,77	0,90	5,90

Таблиця 2.6 подає хімічний склад золи бурого вугілля, відмічаючи високу частку кремнезему (SiO<sub>2</sub>) 70,08%, що є характерною ознакою для золи такого типу палива.

Далі йде оксид алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 9,83% і оксид заліза (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 3,24%, що вказують на присутність алюмосилікатів та залізистих мінералів. Вміст оксиду кальцію (CaO) становить 5,43%, магнію (MgO) 0,88%, натрію (Na<sub>2</sub>O) 0,77% і калію (K<sub>2</sub>O) 0,90%. Окремо виділяється вміст сірчаного ангідриду (SO<sub>3</sub>) 5,90%. Такий мінеральний склад золи впливає на її властивості й потенційні напрямки утилізації.

Методика вилучення гумінових кислот [56] передбачає подрібнення бурого вугілля, екстракцію гумінових речовин розчином натрію гідроксиду, нейтралізацію отриманого розчину кислотою з осадженням розчинної у лугах фракції (гумінових кислот), фільтрування, сушіння. Для лужної екстракції гумінових кислот використовували буре вугілля з розміром часток 200 мкм. Для цього 1,0 кг бурого вугілля обробляли 0,8 м<sup>3</sup> 0,1N натрію гідроксиду. Витримували отриману суспензію 24 години потім проводили декантацію з наступною обробкою із використанням центрифуги при швидкості обертання

2000 об/хв. Відокремлювали лужний розчин від твердих частинок вугілля та проводили осадження гумінових кислот додаванням сульфатної кислоти до явних ознак коагуляції ( $\text{pH} = 2$ ). Отриманий розчин обробляли з використанням центрифуги. Осад переносили у воронку з фільтрувальним папером та промивали його дистильованою водою до  $\text{pH} = 7$ . Отриманий осад висушували, подрібнювали у фарфоровій ступці.

На рисунках 2.7 та 2.8 наведені світлини бурого вугілля та гумінових речовин.

Характеристика гумінових кислот, отриманих з бурого вугілля, а саме показники технічного та елементного аналізу наведені в таблицях 2.7 і 2.8.

Вологість ( $W^a$ ) становить 9,6%, а зольність ( $A^d$ )  $\sim 7,9\%$ , що свідчить про помірний вміст мінеральних домішок.



Рисунок 2.7 – Буре вугілля



Рисунок 2.8 – Осаджені на фільтр гумінові речовини

Технічний аналіз гумінових кислот наведено в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Технічний аналіз гумінових кислот

$W^a$ , %	$A^d$ , %	$S_t^d$ , %	$V^{daf}$ , %
9,6	7,9	3,90	52,3

Масова частка летких речовин ( $V^{daf}$ ) сягає 52,3%, підкреслюючи присутність органічної фракції. Ці дані демонструють, що гумінові кислоти мають стабільну структуру з помірним вмістом води та золи, що важливо для їх застосування як біологічно активних речовин у різних галузях, зокрема в агрохімії, екології та створенні полімерних модифікаторів.

Таблиця 2.8 – Елементний аналіз гумінових кислот

$C^{daf}$ , %	$H^{daf}$ , %	$N^{daf}$ , %	$O_d^{daf}$ , %
62,34	4,63	0,77	28,36

Таблиця 2.8 містить елементний аналіз гумінових кислот, отриманих з бурого вугілля. Вона демонструє, що вміст карбону ( $C^{daf}$ ) становить 62,34%, що свідчить про високу органічну складову речовини. Водень ( $H^{daf}$ ) складає 4,63%, азот ( $N^{daf}$ )  $\sim 0,77\%$ , а кисень ( $O_d^{daf}$ )  $\sim 28,36\%$ . Такий склад характеризує гумінові кислоти як багатофункціональні природні сполуки з високим вмістом кисню, що відповідає наявності різноманітних кисневмісних функціональних груп. Ці властивості визначають їхню біоактивність і перспективність для модифікації біополімерних матеріалів та екологічних застосувань.

Модифікацію отриманими гуміновими кислотами проводили окисленим нафтовим бітумом марки БНД 70/100 виробництва ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук, Україна). Характеристика окислених бітумів наведена в таблиці 2.9.

Проникнення при 25°C (P25) становить 7,8 мм, що вказує на опірність матеріалу до деформації при нормальній температурі.

Температура розм'якшення ( $SP$ ) дорівнює 52,8°C, що характеризує термостійкість бітуму перед плавленням і текучістю. Показник пластичності ( $D25$ ) становить 58,0 см, що свідчить про його здатність розтягуватись перед руйнуванням при 25°C.

Таблиця 2.9 – Фізико-механічні характеристики бітуму БНД 70/100

Показник	Одиниця вимірювання	Значення
1	2	3
проникнення при 25 °C, (P25)	мм	7,8
температура розм'якшення, (SP)	°C	52,8
пластичність при 25 °C, (D 25)	см	58
пружне відновлення при 25 °C, (E 25)	%	17,5

Продовження таблиці 2.9

1	2	3
адгезія до гравію	mark	3,5
адгезія до скла	%	65
стійкість до твердіння при 163 °C (RTFOT метод):		
зміна маси, ( $\Delta m$ )	%	0,086
температура розм'якшення ( $SP$ ) після RTFOT	°C	59,6
проникнення при 25 °C ( $P 25$ ) після RTFOT	мм	3,9
зміна температури розм'якшення, ( $\Delta SP$ )	°C	6,8
збережене проникнення	%	50,0

Пружне відновлення при 25°C ( $E25$ ) дорівнює 17,5%, що відображає еластичність бітумного матеріалу. Адгезія бітуму до скла високого рівня 65%, а до гравію 3,5 балів, що важливо для міцності дорожніх покриттів. Показники свідчать про збалансовані властивості бітуму БНД 70/100, які забезпечують високу міцність, достатню еластичність і стійкість до температурних впливів, необхідних для якісного функціонування в дорожньому будівництві.

Модифікування дорожнього бітуму гуміновими кислотами здійснювали за таких умов: температура 120°C; кількість модифікатора (гумінових кислот) 0,5%; 2,0%; 3,0%; тривалість 30 хв; 60 хв; 120 хв; 240 хв.; інтенсивність перемішування (змішувач Daihan Scientific HT-50 DX) 1000 об/хв.

На рисунках 2.9–2.12 наведено використане у дослідженні обладнання.

Тривалість процесу модифікування та кількість використаного модифікатора визначали на підставі проведених досліджень із застосуванням

солей гумінових кислот як добавок до бітуму та з урахуванням рекомендацій виробників промислових модифікаторів [57–60].



Рисунок 2.9 – Апарат для визначення температури розм'якшення



Рисунок 2.10 – Дуктилометр



Рисунок 2.11 – Пенетрометер



Рисунок 2.12 – Піч для старіння бітуму

Методика модифікування була наступна: необхідну кількість бітуму нагрівали при перемішуванні до температури модифікування, після цього

додавали задану кількість ГК та витримували впродовж необхідного часу при сталому перемішуванні. На основі порівняння якісних показників вихідного і модифікованого бітуму робили висновок про ефективність застосування ГК як модифікатора дорожніх нафтових бітумів.

Визначення якісних характеристик вихідних та модифікованих зразків бітуму здійснювали згідно методик наведених у відповідних нормативних документах, а саме: глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25°C – [61]; температура розм'якшення – [62]; еластичність – [63]; розтяжність (дуктильність) за температури 25°C – [64, 65]; зчеплюваність із поверхнею скла – [66]; зчеплюваність із поверхнею щебеню – [67]; зміна властивостей після прогрівання (метод RTFOT) – [68].

## 2.4 Висновки до розділу 2

1. У роботі застосовано стандартизовані підходи до оцінювання якості бурого вугілля та методи визначення його органічного складу. Використано комплекс міжнародних та вітчизняних стандартів для визначення вмісту сірки, вологи, зольності та летких речовин, що дозволяє отримати повну характеристику сировини. Розрахунок структурних параметрів органічної речовини (ароматичність, ненасиченість, ступінь молекулярної асоціації) забезпечив поглиблене розуміння потенціалу бурого вугілля як сировини для хімічної переробки.

2. Розроблено уніфікований підхід до приготування гідрогелевих біоматеріалів на основі природних полімерів із включенням гумінових кислот. Застосовано стандартизовані процедури приготування водних розчинів желатину, альгінату натрію, гідроксипропілметилцелюлози та полівінілового спирту із чітко контрольованими умовами температури, концентрації та часу перемішування. Оптимізовано введення гумінових кислот у вигляді водно-лужного розчину з використанням попередньої активації NaOH. Методики дозволяють варіювати концентрацію гумінових

кислот у діапазоні 2,5 – 7,5%, що дає змогу модифікувати властивості гідрогелевих матриць.

3. Запропоновано систему фізико-хімічного тестування функціональних властивостей гідрогелевих композицій. Для визначення придатності отриманих біоматеріалів використано низку методик: визначення кінематичної в'язкості, електропровідності, ступеня набухання, а також волого-ліпідного балансу шкіри. Статистична обробка результатів забезпечує достовірність і відтворюваність експериментальних даних.

4. Для оцінювання біофункціональності матеріалів проведено тестування *in vitro* гемостатичних властивостей. Уперше адаптовано методику Моравіца–Альтхаузена для оцінки часу згортання крові на поверхні термочутливих гідрогелів, модифікованих гуміновими кислотами та просочених амінокапроною кислотою. Результати підтвердили залежність гемостатичного ефекту від концентрації гумінових кислот і температурних умов. Також використано СЕМ–аналіз (скануюча електронна мікроскопія) для вивчення морфології висушених зразків.

5. Обґрунтовано методику модифікації нафтового дорожнього бітуму з використанням гумінових кислот як біоактивного модифікатора. Для підвищення експлуатаційних характеристик бітуму БНД 70/100 запропоновано додавати гумінові кислоти у концентраціях 0,5 – 3,0%, за температури 120°C та інтенсивності перемішування 1000 об/хв упродовж 30–240 хв. Визначення фізико–механічних властивостей модифікованого бітуму (пенетрація, температура розм'якшення, дуктильність, адгезія, термостійкість) проводилось відповідно до профільних нормативів. Методика є технологічно адаптивною до промислових умов і відповідає вимогам сучасного дорожнього будівництва.

### РОЗДІЛ 3

## ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ТОЛУОЛУ ТА ЕКСТРАКТУ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ З БУРОГО ВУГІЛЛЯ

### 3.1 Лабораторні дослідження щодо оптимізації процесу вилучення толуолу та екстракту гумінових кислот з бурого вугілля

Метою роботи є розробка оптимальних умов отримання толуольного екстракту та гумінових кислот з бурого вугілля України, а також визначення показників їх технічного та елементного аналізів, вмісту ароматичного вуглецю, ступеня ненасиченості воднем та молекулярної асоціації органічної речовин.

У таблиці 3.1 представлено показники якості зразка українського бурого вугілля, використаного в нашому дослідженні.

Таблиця 3.1 – Результати технічного та елементного аналізів українського бурого вугілля

Технічний аналіз, %		Елементний склад, %				
$W^a$	$A^d$	$C^d$	$H^d$	$N^d$	$S_t^d$	$O_d^d$
21,6	20,9	56,1	4,1	0,6	4,9	13,4

Відповідно до ISO 11760:2005 вугілля класифікується як вугілля низького рангу, відповідно до ASTM D388-12 вугілля відноситься до класу бурого вугілля А або бурого вугілля В. На основі даних, наведених у таблиці 3.1, включаючи загальну вологість, зольність та елементний склад, можна зробити висновок, що вугілля відноситься до низької стадії метаморфізму. Візуально це вугілля характеризується як «буре вугілля землистого кольору». У природному стані досліджуване буре вугілля є вологим, пухким, низькосортним паливом, яке окислюється і самозаймається

при зберіганні, про що свідчить високий вміст гетероатомів: кисню  $\sim 13,4\%$ , азоту  $\sim 0,6\%$ , сірки  $\sim 4,9\%$ .

На рисунку 3.1 представлено схематичне зображення процедури дослідження для оптимізації вилучення толуольного екстракту та гумінових кислот з українського бурого вугілля.



Рисунок 3.1 – Схематичне зображення процедури дослідження

На схемі показано послідовні етапи чотирьох експериментальних варіантів (0, 1, 2, 3) з виділенням ключових стадій, таких як підготовка зразків, екстракція розчинником та аналітичні процеси.

У таблиці 3.2 наведено умови проведення досліджень, а саме: методику та визначення виходу толуольного екстракту і гумінових кислот.

Таблиця 3.2 – Умови проведення дослідження

Етап	Варіант			
	0	1	2*	3*
1. визначення виходу толуольного екстракту				
1.1 маса зразка, г	17,216	26,736	14,823	10,234
1.2 об'єм толуолу, см <sup>3</sup>	150	230		

Продовження таблиці 3.2

1	2	3		4
1.3 умови вилучення	4 години в екстракційному апараті	1. одинарний нагрів ~100°C. 2. 6 годин у сушильній шафі при 40-50 °C. 3. 18 годин при 20-22°C. 4. одинарний нагрів >70°C		4 години в екстракційному апараті
2. визначення виходу вільних гумінових кислот				
2.1 маса зразка, г	3,646	22,752	26,370	26,227
2.2 об'єм NaOH, см <sup>3</sup>	100 (1)	200 (2)		
2.3 кип'ятіння на водяній бані, год	2			
2.4 промивання. Об'єм NaOH, см <sup>3</sup>	2×100 (1)	2×165 (2)		
2.5 об'єм HCl, см <sup>3</sup>	60(5)			
3. визначення виходу толуольного екстракту з гумінових кислот				
3.1 маса зразка, г	не визначено			13,030
3.2 об'єм толуолу, см <sup>3</sup>				230
3.3 умови вилучення				4 години в екстракційному апараті

\* етап 2 був виконаний перед етапом 1

Варіант «0». Визначення толуольного екстракту проводили згідно з ISO 975:2021. Суть методу полягає в наступному. Зразок бурого вугілля

екстрагують толуолом в екстракційному апараті. Потім розчинник відганяють, а розчинений залишок висушують до постійної маси. Вихід толуольного екстракту у відсотках розраховують за масою залишку після висушування, і результат наводять для сухого стану палива.

Визначення виходу гумінових кислот проводили згідно з ISO 5073:2021 (з бітумізованого вугілля). Суть методу полягає в одноразовій екстракції гумінових кислот з аналітичної проби вугілля після видалення толуольної витяжки 1% розчином гідроксиду натрію при нагріванні, осадженні гумінових кислот надлишком соляної кислоти і визначенні маси залишку.

Варіант «1». Порівняно з варіантом «0» було збільшено масу зразка та об'єм розчинника. Замість екстракційного апарату використовували наступну схему нагрівання:

1. одноразове нагрівання до  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ;
2. нагрівання протягом 6 годин у сушильній шафі при  $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$ ;
3. витримання протягом 18 годин при  $20\text{--}22^{\circ}\text{C}$ ;
4. одноразове нагрівання  $> 70^{\circ}\text{C}$ .

Все вугілля, що залишилося після визначення виходу толуольного екстракту, використовували для визначення виходу гумінових кислот. У зв'язку зі збільшенням маси наважки вугілля концентрацію та об'єм NaOH як для кип'ятіння, так і для промивання було збільшено майже вдвічі.

Варіант «2». Визначення виходу гумінових кислот проводили перед визначенням толуольного екстракту. Всі процедури були ідентичні процедурам у варіанті «1». Визначення толуольного екстракту проводили на дегуміфікованому вугіллі (після видалення гумінових кислот).

Варіант «3». Визначення виходу гумінових кислот також проводили перед визначенням толуольного екстракту. Метод визначення виходу гумінових кислот був ідентичний тому, що використовувався у варіантах 1 і 2. Толуольний екстракт визначали за допомогою екстракційного апарату з об'ємом толуолу  $230\text{ см}^3$ , який застосовували до дегуміфікованого вугілля.

Процедура визначення толуольного екстракту з гумінових кислот була такою ж, як і у варіанті 1, зокрема, з використанням екстракційного апарату з об'ємом толуолу 230 см<sup>3</sup>.

Під час експериментів розраховували виходи продуктів, а також показники їх технічного та елементного аналізів.

Таблиця 3.3 підсумовує вихід та показники якості толуольного екстракту та гумінових кислот, отриманих з українського бурого вугілля в чотирьох експериментальних варіантах (0, 1, 2, 3).

Таблиця 3.3 – Вихід та якість досліджуваних зразків

Варіант	Зразок	Вихід, %	Технічний аналіз, %		Елементний аналіз, %			
			$W^a$	$A^d$	$C^d$	$H^d$	$N^d + S^d_t$ + $O^d_d$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.1	толуольний екстракт	14,86	1,8	0,3	78,6	11,9	9,2
	0.2	вугілля після екстракції толуолом	85,14	9,9	24,5	52,2	2,7	20,6
	0.3	гумінові кислоти, $ГК_f^{daf}$	41,00	11,2	3,9	57,4	3,8	34,9
	0.4	вугілля після обробки з NaOH (1 %)	59,00 <sup>1</sup>	12,3	30,4	46,0	3,3	20,3
1	1.1	толуольний екстракт	5,32	2,0	0,1	79,6	12,4	7,9
	1.2	вугілля після екстракції толуолом	94,68	10,4	22,1	54,8	3,6	19,5
	1.3	гумінові кислоти, $ГК_f^{daf}$	51,70	17,3	5,3	51,8	4,5	38,4

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	1.4	вугілля після обробки з NaOH (2%)	48,30 <sup>2</sup>	11,0	46,3	36,1	3,4	14,2
2	2.1	гумінові кислоти, ГК <sub>f</sub> <sup>daf</sup>	48,32	14,2	5,1	61,7	4,0	29,2
	2.2	вугілля після обробки з NaOH (2%)	51,68	11,8	41,3	42,9	4,0	11,8
	2.3	толуольний екстракт	1,790	1,7	0,3	79,6	12,6	7,5
	2.4	вугілля після екстракції толуолом	98,21 <sup>3</sup>	13,5	42,0	45,5	4,2	8,3
3	3.1	гумінові кислоти, ГК <sub>f</sub> <sup>daf</sup>	47,39	14,1	5,0	61,8	4,1	29,1
	3.2	вугілля після обробки з NaOH (2%)	52,61	11,6	41,0	43,0	4,0	12,0
	3.3	толуольний екстракт	5,28	1,8	0,3	79,9	12,9	6,9
	3.4	вугілля після екстракції толуолом	94,72 <sup>4</sup>	13,4	42,3	45,7	4,3	7,7
	3.5	толуольний екстракт з гумінових кислот	0,48	не визначено				

<sup>1</sup> при розрахунку виходу зразків 0.3 та 0.4 за 100% приймається вихід зразка 0.2

<sup>2</sup> при розрахунку виходу зразків 1.3 та 1.4 за 100% приймається вихід зразка 1.2

<sup>3</sup> при розрахунку виходу зразків 2.3 та 2.4 за 100% приймається вихід зразка 2.2

<sup>4</sup> при розрахунку виходу зразків 3.3 та 3.4 за 100% приймається вихід зразка 3.2

Варіант «0» дав найвищий вихід толуольного екстракту (14,86%), але нижчий вміст ГК (41,00%), тоді як у варіантах 1–3 пріоритетним було

вилучення ГК (47,39–51,70%) за рахунок виходу толуольного екстракту (1,79–5,32%), демонструючи, що послідовність та умови екстракції суттєво впливають на розподіл продуктів. Попередній аналіз показав, що толуольні екстракти були чистими, з низьким вмістом води (1,7–2,0%) і зольністю (0,1–0,3%), тоді як ГК містили більше води (11,2–17,3%) і зольність (3,9–5,3%), що відображає їх гідрофільну і багату на мінерали природу. Елементний аналіз показав, що толуольні екстракти були вуглецево щільними (78,6–79,9%) з підвищеним вмістом водню (11,9–12,9%), що характерно для фракцій, багатих на вуглеводні, в той час як ГК мали нижчий вміст вуглецю (51,8–61,8%) і вищий вміст гетероатомів (29,1–38,4%), що узгоджується з їх оксигенованими функціональними групами. Залишкове вугілля після екстракції демонструвало підвищену зольність (до 46,3%) і знижений вміст вуглецю (36,1–52,2%), що підтверджує видалення органічних компонентів.

Дані свідчать про компроміс: традиційні методи (Варіант 0) сприяють отриманню толуолорозчинних бітумів, тоді як модифіковані протоколи (Варіанти 1–3) підвищують вихід ГК, ймовірно, завдяки лужній попередній обробці, що руйнує вугільну матрицю. Ці результати підкреслюють можливість налаштування процесів екстракції для отримання конкретних фракцій – гідрофобних восків для промислового застосування або багатих на кисень ГК для сільськогосподарського використання – а також показують структурну складність бурого вугілля, де аліфатичні та ароматичні домени по-різному реагують на обробку розчинником і лугом. На рисунках 3.2 і 3.3 показані світлинні толуольного екстракту і гумінових кислот.

У таблиці 3.4 представлені структурні характеристики толуольних екстрактів і гумінових кислот (ГК), отриманих з українського бурого вугілля в чотирьох експериментальних варіантах (0–3), з акцентом на трьох ключових параметрах: вміст ароматичного вуглецю, ступінь ненасиченості воднем і ступінь молекулярної асоціації.



Рисунок 3.2 – Світлина толуольної витяжки



Рисунок 3.3 – Світлина гумінових кислот

Толуольні екстракти постійно демонстрували вищий вміст ароматичного вуглецю (60,1–61,9%) порівняно з ГК (48,5–60,3%), що відображає їх більш конденсовану, багату на вуглеводні природу, хоча ароматичність ГК значно зростала у варіантах 2–3 (60,2–60,3%) при

екстракції до обробки толуолом, що свідчить про те, що лужна попередня обробка може вивільняти ароматичні кластери з вугільної матриці.

Таблиця 3.4 – Структурні характеристики толуольних екстрактів та гумінових кислот з бурого вугілля

Варіант	Тип зразку	Вміст ароматичного вуглецю, %	Ступінь ненасиченості в воднем	Ступінь молекулярної асоціації
0	толуольний екстракт	61,9	0,94	2,2
	гумінові кислоти	55,7	0,64	1,8
1	толуольний екстракт	61,4	0,89	2,1
	гумінові кислоти	48,5	0,55	1,6
2	толуольний екстракт	60,1	0,85	1,9
	гумінові кислоти	60,2	0,74	2,0
3	толуольний екстракт	60,8	0,88	2,0
	гумінові кислоти	60,3	0,73	2,0

Значення ненасиченості водню, які вказують на дефіцит електронів в органічній структурі, були вищими для толуольних екстрактів (0,85–0,94), ніж для ГК (0,55–0,74), що узгоджується з їх більшою ароматичністю та нижчим вмістом гетероатомів. Молекулярна асоціація, міра щільності зшивання, слідувала аналогічній тенденції, причому толуольні екстракти демонстрували сильніші міжмолекулярні взаємодії (1,9–2,2) порівняно з ГК (1,6–2,0), що узгоджується з їх більш гідрофобною та агрегованою природою.

Примітно, що ГК варіанту 1 мали найнижчу ароматичність (48,5%) і молекулярну асоціацію (1,6), що, ймовірно, пов'язано з агресивним лужним середовищем, яке фрагментує більші ароматичні домени, тоді як у варіантах

2–3, де послідовність екстракції була зворотною, отримано ГК зі структурними показниками, ближчими до толуольних екстрактів, що свідчить про наявність спільних молекулярних особливостей. Ці структурні відмінності підкреслюють, як порядок та умови екстракції вибірково впливають на різні фракції вугілля: толуол ізолює ароматичні, тісно пов'язані ліпофільні компоненти, тоді як лужна екстракція захоплює більш полярні, менш конденсовані мережі ГК. Ці дані показують, що оптимізація процесу може налаштувати молекулярну архітектуру – критично важливу для застосувань, де ароматичність (наприклад, стабільність матеріалу) або розчинність (наприклад, біодоступність у сільському господарстві) є ключовими факторами.

Незважаючи на використання одного і того ж бурого вугілля і застосування стандартизованого протоколу лужної екстракції, вихід і характеристики гумінових кислот (ГК), отриманих у варіантах 1, 2 і 3, значно відрізнялися. Ці відмінності можна пояснити послідовністю екстракції та фізико-хімічним станом вугільної матриці на момент лужної обробки. У варіанті 1 толуольний екстракт видаляли перед екстракцією ГК, що, ймовірно, порушило гідрофобні домени у вугільній матриці. Це могло відкрити більш полярні ділянки для лужної взаємодії, але також призвело до часткового окислення або перегрупування решти органічних речовин, що знизило вихід і якість ГК.

Дійсно, цей варіант дав найвищий вихід ГК (51,70%), але з нижчим вмістом ароматичного вуглецю (48,5%) і слабшою молекулярною асоціацією (1,6), що свідчить про те, що агресивні умови фрагментували більші ароматичні домени. На противагу цьому, у варіантах 2 і 3 застосовували лужну екстракцію перед екстракцією толуолом, що дозволило вилучити ГК з більш інтактною органічною матриці. Це дозволило зберегти більші ароматичні кластери, що призвело до нижчого виходу ГК (47,39–48,32%), але з вищою ароматичністю (60,2–60,3%) і більшою молекулярною асоціацією (2,0), що вказує на структурно щільніші гумінові фракції. Крім того, оскільки деякі

ліпофільні сполуки могли залишатися зв'язаними у вугільній матриці під час обробки NaOH, вони могли спільно осаджуватися з ГК або змінювати динаміку розчинності. Таким чином, варіація між цими варіантами підкреслює, що навіть невеликі відмінності в послідовності застосування розчинника можуть призвести до нелінійного впливу на поведінку екстракції через зміну пористості матриці, полярності та молекулярних взаємодій. Це підкреслює необхідність адаптації стратегій екстракції на основі бажаного кінцевого використання: максимальний вихід проти структурної якості.

### 3.2 Висновки за розділом 3

1. Послідовність екстракційних етапів істотно впливає на вихід і якість продуктів переробки бурого вугілля. У варіантах дослідів, де вилучення гумінових кислот (ГК) передувало екстракції толуолом (варіанти 2 і 3), отримані ГК мали вищу ароматичність (до 60,3%) і ступінь молекулярної асоціації (2,0), що свідчить про збереження великих ароматичних кластерів. Навпаки, при вилученні толуолу перед ГК (варіант 1) фіксувалося зниження цих показників, що свідчить про руйнування органічної структури при агресивній обробці.

2. Модифіковані умови екстракції забезпечують диференційоване вилучення ліпофільних і гідрофільних фракцій, даючи змогу регулювати склад і функціональні властивості продуктів. Традиційна схема (варіант 0) забезпечила найвищий вихід толуольного екстракту (14,86%), з високим вмістом вуглецю (78,6–79,9%) і водню (11,9–12,9%), характерних для гідрофобних фракцій. Водночас модифіковані підходи (варіанти 1–3) дозволили отримати більше гумінових кислот (до 51,7%) з підвищеним вмістом кисню та золи, що характерно для гідрофільних, полярних органічних сполук. Це підтверджує можливість налаштування екстракційного процесу під цільові продукти – бітумні, воскові або біоактивні компоненти.

3. Структурний аналіз виявив тісний зв'язок між екстракційними параметрами та молекулярними характеристиками отриманих фракцій. Застосовані методи визначення вмісту ароматичного вуглецю, ступеня ненасиченості воднем та молекулярної асоціації показали, що толуольні екстракти мають більш компактну, ароматичну й агрегоційну структуру, тоді як гумінові кислоти більш розгалужені, з підвищеним вмістом гетероатомів. При екстракції ГК перед вилученням толуолу (варіанти 2 і 3), отримані ГК демонстрували структурні параметри, близькі до тих, що властиві для бітумних фракцій, що свідчить про молекулярне перекриття між цими компонентами.

4. Ефективність вилучення гумінових кислот визначається не лише фізико-хімічними властивостями вугілля, а й його структурним станом після попередньої обробки. Аналіз варіантів показав, що хоча використовувалося одне й те ж буре вугілля і стандартизований протокол лужної екстракції, вихід і якість ГК змінювалися залежно від стану матриці: дегуміфіковане вугілля (після екстракції толуолу) має відкритішу структуру, але ймовірно більш окиснену, що знижує здатність до утворення стійких ГК.

5. Оптимізація екстракційного процесу дозволяє адаптувати продукти переробки бурого вугілля до конкретних сфер застосування. Результати демонструють, що за рахунок варіації умов (температури, об'єму реагентів, послідовності етапів) можливо керовано отримувати фракції з необхідною структурою: більш гідрофобні для бітумної модифікації, або гідрофільні й кисневмісні – для агротехнічного чи медичного використання. Це відкриває перспективи цільового застосування продуктів глибокої переробки бурого вугілля у високотехнологічних галузях, враховуючи екологічні та економічні переваги такої сировини.

## РОЗДІЛ 4

### МОДИФІКАЦІЯ БІОПЛІВОК ТА ОТРИМАННЯ БІОАКТИВНИХ ГІДРОГЕЛЕВИХ ТРАНСДЕРМАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 4.1 Модифікація біоплівок, виготовлених на основі полівінілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози

Мета нашого дослідження – вивчення особливостей впливу гумінових кислот на процеси структуроутворення розчинів полівінілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози для виробництва біоплівок.

В таблиці 4.1–4.4 наведена характеристика дослідних зразків вугілля різного ступеня метаморфізму.

Таблиця 4.1 – Технічний аналіз вугілля

Зразок	Технічний аналіз, %			
	$W^a$	$A^d$	$S_t^d$	$V^d$
1	16,8	48,7	2,50	29,1
2	8,1	8,3	1,87	43,7
3	30,6	36,7	4,00	43,7

У таблиці 4.1 наведено результати технічного аналізу, який включає вміст аналітичної вологи ( $W^a$ ), зольність ( $A^d$ ), загальну сірку ( $S_t^d$ ) та вихід летких речовин ( $V^d$ ). Зразки демонструють значні відмінності: вміст вологи коливається від 8,1% до 30,6%, зольність ~ від 8,3% до 48,7%, вміст сірки ~ від 1,87% до 4,00%, а вихід летких речовин ~ від 29,1% до 43,7%. Ці показники свідчать про різний ступінь метаморфізму та якісні характеристики вугілля.

Таблиця 4.2 містить елементний аналіз, де наведено вміст вуглецю ( $C^{daf}$ ), водню ( $H^{daf}$ ), азоту ( $N^{daf}$ ), сірки ) та кисню ( $O_d^{daf}$ ). Вміст вуглецю

зменшується від 80,83% у зразку 1 до 60,71% у зразку 3, що вказує на зниження ступеня вуглефікації, тоді як вміст кисню, навпаки, зростає, що характерно для менш метаморфізованого вугілля.

Таблиця 4.2 – Елементний аналіз вугілля

Зразок	Елементний аналіз, %				
	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S_t^d$	$O_d^{daf}$
1	80,83	4,48	1,29	2,50	10,9
2	68,10	4,57	1,35	1,87	24,11
3	60,71	4,87	1,30	4,00	29,12

Таблиця 4.3 – Загальна масова частка та вихід вільних гумінових

кислот

Зразок	$(HA)_t^{daf}$ , %	$(HA)_t^{daf}$ , %
1	87,60	79,44
2	49,66	44,27
3	82,94	75,30

У таблиці 4.3 представлено дані про загальну масову частку та вихід вільних гумінових кислот (НА), які є важливими для оцінки якості вугілля. Зразок 1 має найвищий вихід гумінових кислот (87,60% у загальній масі та 79,44% у вільній формі), тоді як зразок 2 демонструє найнижчі показники (49,66% та 44,27% відповідно). Це свідчить про те, що зразок 1 є більш багатим на органічні сполуки, які можуть бути використані для подальших хімічних перетворень.

Таблиця 4.4 містить інформацію про хімічний склад золи вугілля, де основним компонентом є  $SiO_2$  (70,08% у зразку 1), а також присутні  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  та  $SO_3$ . Для зразків 2 та 3 дані відсутні, що

ускладнює порівняльний аналіз. Проте наявність високого вмісту кремнезему в зразку 1 може вказувати на значну мінеральну домішку, що підтверджується його високою зольністю (48,7%).

Таблиця 4.4 – Хімічний склад золи вугілля

Зразок	Хімічний склад, %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
1	70,08	9,83	3,24	0,88	5,43	0,77	0,90	5,90
2	немає даних							
3	немає даних							

У цілому, наведені таблиці дозволяють зробити висновок про різноманітність фізико-хімічних властивостей дослідних зразків вугілля, що має значення для їх подальшого використання в промисловості.

На рисунку 4.1 показані мікрофотографії розчинів гумінової кислоти. З аналізу отриманих мікрофотографій досліджуваних гумінових кислот було визначено наявність конгломератів різного ступеня дисперсності у зразках ГК2 та ГК3, що значною мірою обумовлено різницею стадій виділення досліджуваних гумінових кислот. Наявність конгломератів, на нашу думку, також пояснюється тим, що гумінові кислоти у зразках ГК2 та ГК3 представлені у вигляді полідисперсних гетерополімерів з більшою молекулярною масою, ніж у зразку ГК1, що сприяє утворенню вищезгаданих конгломератів. Навпаки, у ГК1, який характеризувався відносно низьким вмістом сполук кисню, мікрофотографії не показують помітних скупчень конгломератів.

Також ця відмінність пояснюється наявністю у зразках ГК2 та ГК3 великої кількості кисневмісних поверхнево-активних речовин, які здатні

утворювати між собою слабкі хімічні та/або фізичні зв'язки, що призводить до появи відносно великих агрегатів.

Зразок

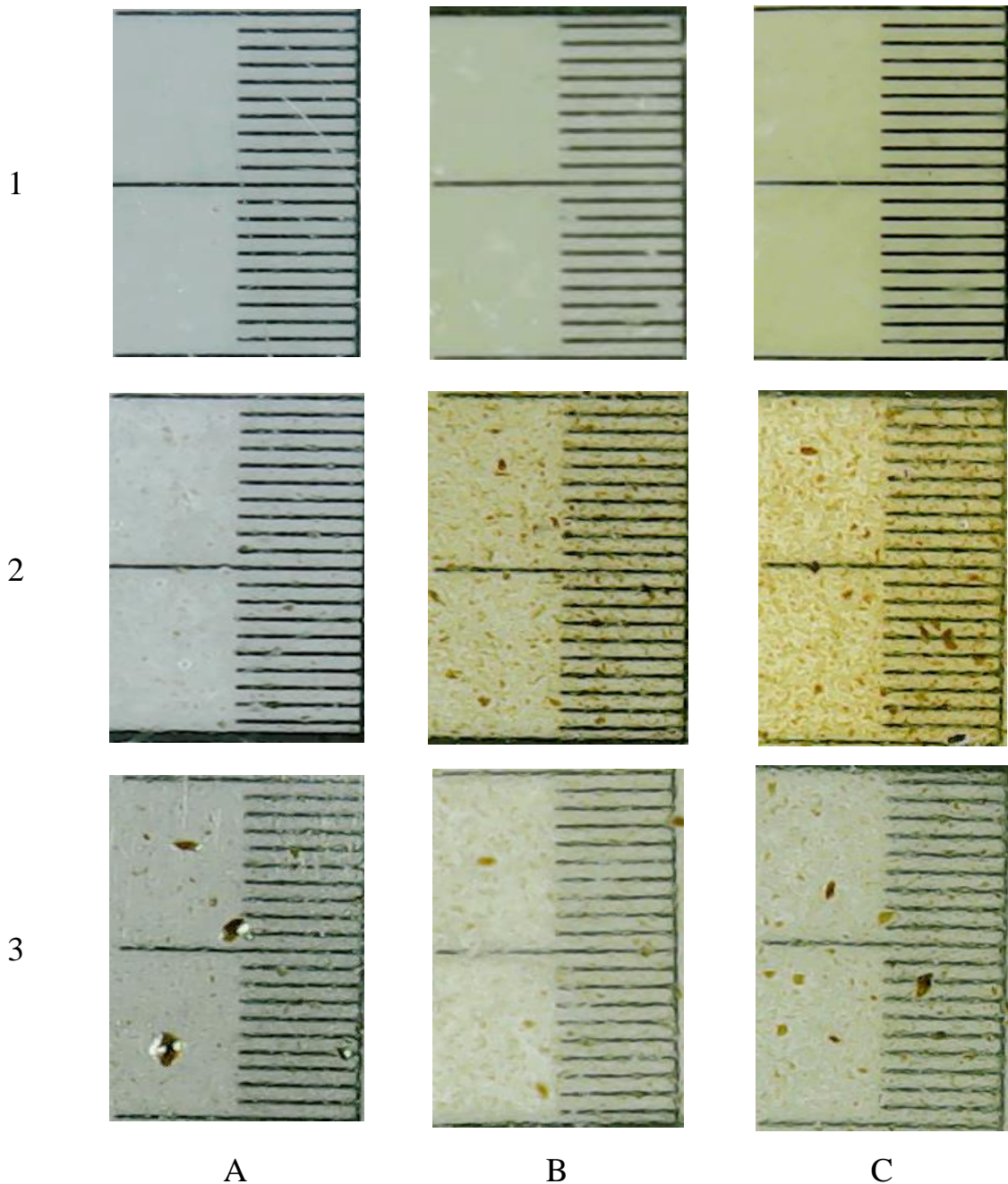


Рисунок 4.1 – Мікрофотографії (один поділ градуїованої шкали становить 1 мм) досліджених полімерних гідрогелів желатину з різним вмістом гумінової кислоти: А – полімерний гідрогель желатину з 5% гумінових кислот; В – полімерний гідрогель желатину з 10% гумінових кислот; С – полімерний гідрогель желатину з 15% гумінових кислот

## 4.2 Використання полівінілового спирту

У таблиці 4.5 представлені результати вивчення впливу кількості ГК і тривалості приготування модифікованих розчинів ПВС на в'язкість отриманих продуктів. Там же (таблиця 4.5) наведені фактори процесу (вміст ГК у суміші, тривалість, якість вихідного вугілля).

Таблиця 4.5 – Експериментальні значення умовної в'язкості ПВС до та після їх модифікації

№	Умовна в'язкість, $\nu$ , с	Фактори ( $X_{ij}$ )				
		ГК, %	$\tau$ , хв	$V^d$ , %	$C^{daf}$ , %	$O_d^{daf}$ , %
1	2	3	4	5	6	7
1	63,0	0	0	29,1	80,83	10,90
2	47,5	5	0	29,1	80,83	10,90
3	45,0	10	0	29,1	80,83	10,90
4	43,0	15	0	29,1	80,83	10,90
5	65,0	0	5	29,1	80,83	10,90
6	58,0	5	5	29,1	80,83	10,90
7	51,0	10	5	29,1	80,83	10,90
8	48,0	15	5	29,1	80,83	10,90
9	70,0	0	10	29,1	80,83	10,90
10	62,0	5	10	29,1	80,83	10,90
11	57,0	10	10	29,1	80,83	10,90
12	52,0	15	10	29,1	80,83	10,90
13	63,0	0	0	43,7	68,10	24,11
14	47,0	5	0	43,7	68,10	24,11
15	43,0	10	0	43,7	68,10	24,11

Продовження таблиці 4.5

1	2	3	4	5	6	7
16	35,0	15	0	43,7	68,10	24,11
17	65,0	0	5	43,7	68,10	24,11
18	53,0	5	5	43,7	68,10	24,11
19	47,0	10	5	43,7	68,10	24,11
20	43,0	15	5	43,7	68,10	24,11
21	70,0	0	10	43,7	68,10	24,11
22	59,0	5	10	43,7	68,10	24,11
23	52,0	10	10	43,7	68,10	24,11
24	48,0	15	10	43,7	68,10	24,11
25	63,0	0	0	43,7	60,71	29,12
26	47,0	5	0	43,7	60,71	29,12
27	45,0	10	0	43,7	60,71	29,12
28	43,5	15	0	43,7	60,71	29,12
29	65,0	0	5	43,7	60,71	29,12
30	49,0	5	5	43,7	60,71	29,12
31	47,0	10	5	43,7	60,71	29,12
32	44,0	15	5	43,7	60,71	29,12
33	70,0	0	10	43,7	60,71	29,12
34	57,0	5	10	43,7	60,71	29,12
35	54,0	10	10	43,7	60,71	29,12
36	49,0	15	10	43,7	60,71	29,12
середнє значення	$\bar{v}(\bar{Y}_i) = 53,3$	–	–	–	–	–

Залежності умовної в'язкості розчинів ПВС наведено у таблицях 4.2 – 4.3.

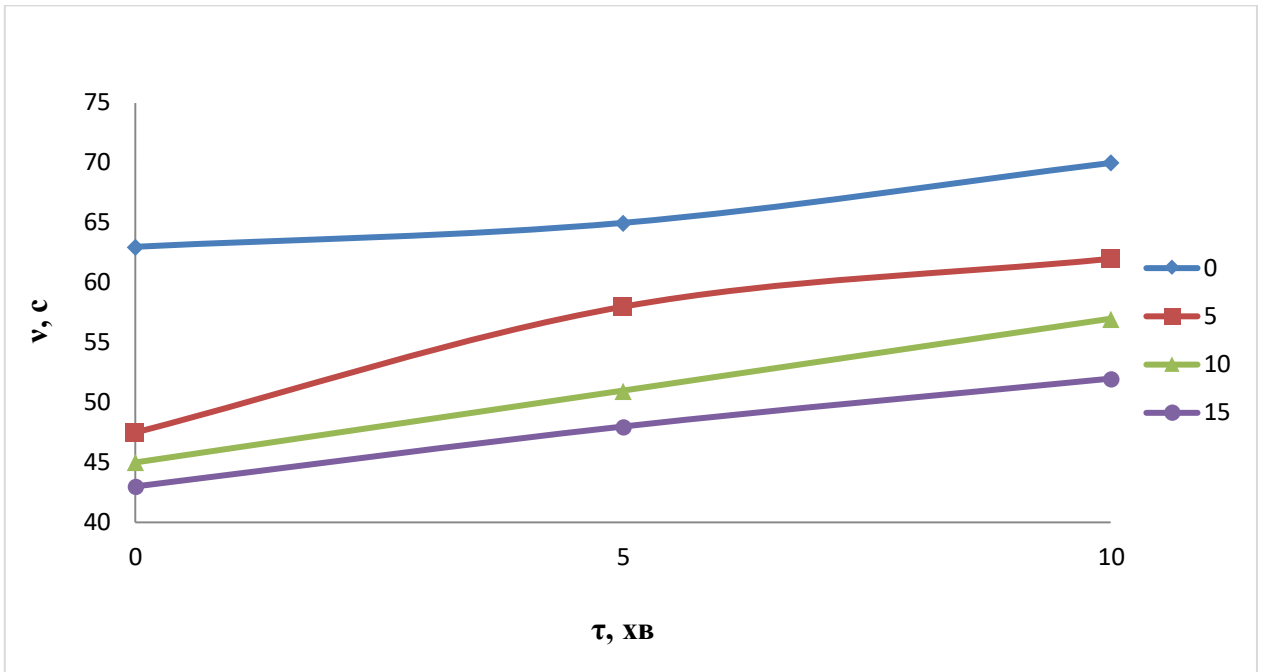


Рисунок 4.2 – Залежність умовної в'язкості розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти, отриманої із зразка № 1

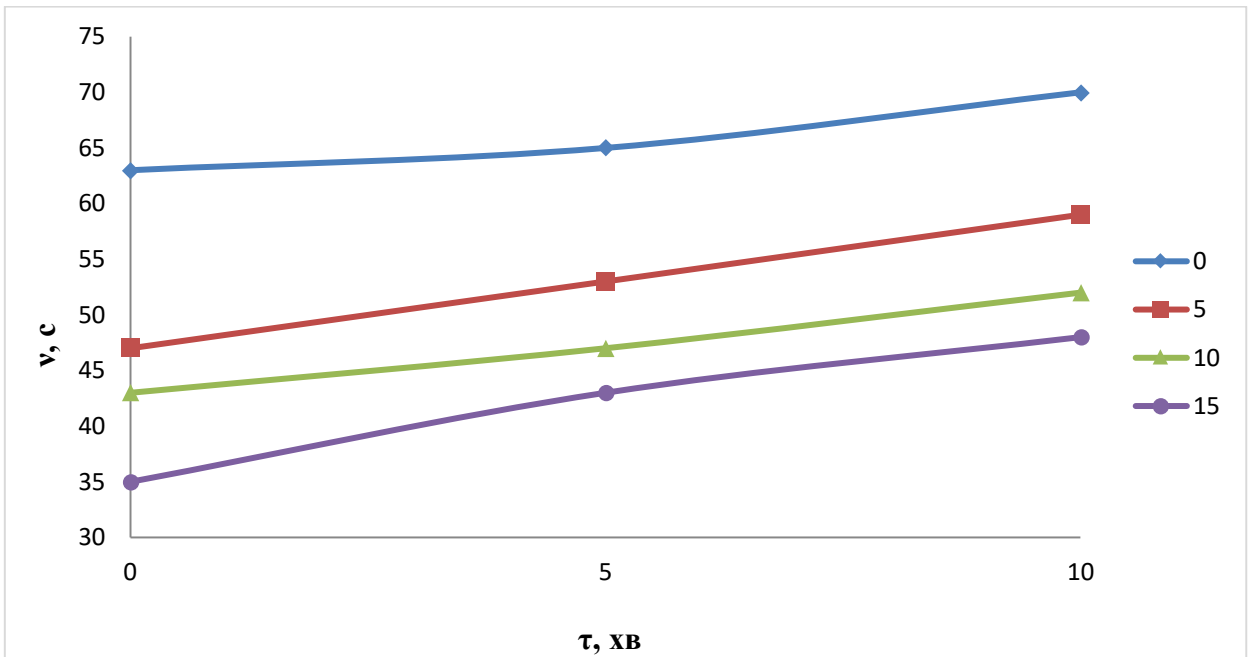


Рисунок 4.3 – Залежність умовної в'язкості розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти, отриманої із зразка № 2

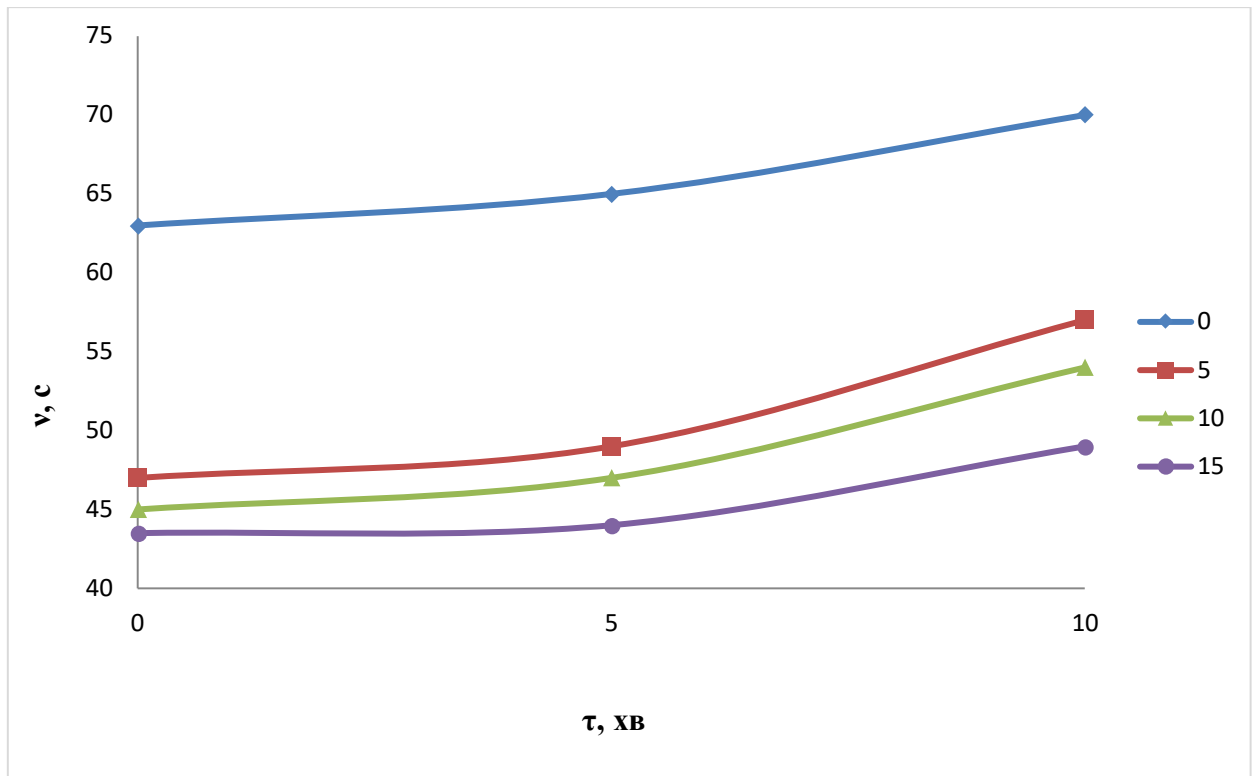


Рисунок 4.4 – Залежність умовної в'язкості розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти, отриманої із зразка № 3

З таблиці 4.5 та рисунків 4.2–4.4 видно, що введення всіх досліджуваних типів гумінових кислот у розчини ПВС спричиняє зменшення їх умовної в'язкості через введення додаткової кількості розріджувача, оскільки гумінові кислоти вводять у формі 8,5% розчинів в каустичній соді. Розріджуваний ефект гумінових кислот посилюється в ряді  $ГК1 < ГК3 < ГК2$ . Узагальнюючи основні аспекти впливу гумінових кислот на характеристики в'язкості досліджуваних розчинів ПВС, можна зазначити, що їх розчинна дія може потенційно полегшити подальші процеси отримання тонких і міцних біодеградабельних плівок з антибактеріальними властивостями.

Далі були досліджені процеси формування структур методом кондуктометрії, результати яких представлені в таблиці 4.6 та у вигляді графічних залежностей питомої провідності розчинів ПВС від вмісту різних типів гумінових кислот (рисунки 4.5–4.7).

Рисунки 4.5–4.7 та таблиця 4.6 показують, що введення розчинів гумінової кислоти у розчини ПВС посилює процеси структуроутворення, що призводить до збільшення питомої провідності розчинів ПВС зі збільшенням вмісту різних типів гумінової кислоти. Структуроутворюючий ефект різних типів гумінових кислот зменшується у ряді ГК1 > ГК3 > ГК2.

Таблиця 4.6 – Експериментальні значення провідності ПВС до та після їх модифікації гуміновими кислотами

№	Провідність, $\mu$ , мкСм/см	Фактори ( $X_{ij}$ )				
		ГК, %	$\tau$ , хв.	$V^d$ , %	$C^{daf}$ , %	$O_d^{daf}$ , %
1	2	3	4	5	6	7
1	1500	5	0	29,1	80,83	10,90
2	1940	10	0	29,1	80,83	10,90
3	2000	15	0	29,1	80,83	10,90
4	900	0	5	29,1	80,83	10,90
5	1850	5	5	29,1	80,83	10,90
6	3900	10	5	29,1	80,83	10,90
7	5150	15	5	29,1	80,83	10,90
8	1200	0	10	29,1	80,83	10,90
9	1950	5	10	29,1	80,83	10,90
10	4250	10	10	29,1	80,83	10,90
11	6900	15	10	29,1	80,83	10,90
12	1300	5	0	43,7	68,10	24,11
13	2300	10	0	43,7	68,10	24,11
14	3500	15	0	43,7	68,10	24,11
15	900	0	5	43,7	68,10	24,11
16	1400	5	5	43,7	68,10	24,11
17	2550	10	5	43,7	68,10	24,11
18	4100	15	5	43,7	68,10	24,11

Продовження таблиці 4.6

1	2	3	4	5	6	7
19	1200	0	10	43,7	68,10	24,11
20	1640	5	10	43,7	68,10	24,11
21	2700	10	10	43,7	68,10	24,11
22	4190	15	10	43,7	68,10	24,11
23	1250	5	0	43,7	60,71	29,12
24	1700	10	0	43,7	60,71	29,12
25	3800	15	0	43,7	60,71	29,12
26	900	0	5	43,7	60,71	29,12
27	1650	5	5	43,7	60,71	29,12
28	3510	10	5	43,7	60,71	29,12
29	4800	15	5	43,7	60,71	29,12
30	1200	0	10	43,7	60,71	29,12
31	1750	5	10	43,7	60,71	29,12
32	3910	10	10	43,7	60,71	29,12
33	6200	15	10	43,7	60,71	29,12
середнє значення	$\bar{\mu}(\bar{Y}_i) = 53,3$	–	–	–	–	–

Перш за все, причиною такого дещо іншого впливу на структуру утворення ГК може бути наявність відносно великих конгломератів у ГКЗ і, особливо, ГК2 (див. рисунок 4.1). Наявність частинок вугілля та/або агрегатів ГК різного ступеня дисперсності спричинює зменшення процесів структуроутворення в розчинах ПВС, запобігаючи утворенню просторової сітчастої структури. Навпаки, введення до складу розчинів ПВС гумінових кислот зразка ГК1, для яких не спостерігається присутність частинок різного розміру, викликає посилення процесів структуроутворення. На основі отриманих експериментальних даних (див. таблиці 4.5, 4.6) були створені експериментально-статистичні математичні моделі (ESMM), які описували

залежність умовної в'язкості та провідності ПВС від вмісту ГК, часу приготування та однієї з характеристик сировини, що використовується для отримання гумінових кислот.

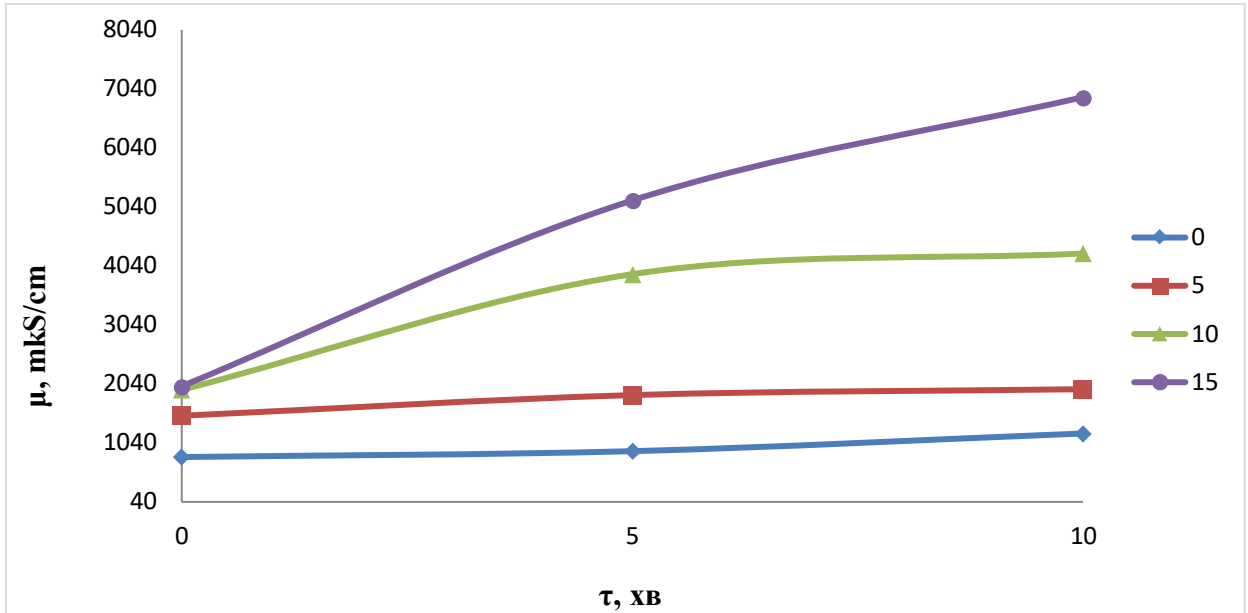


Рисунок 4.5 – Залежність провідності розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти, отриманої із зразка №1

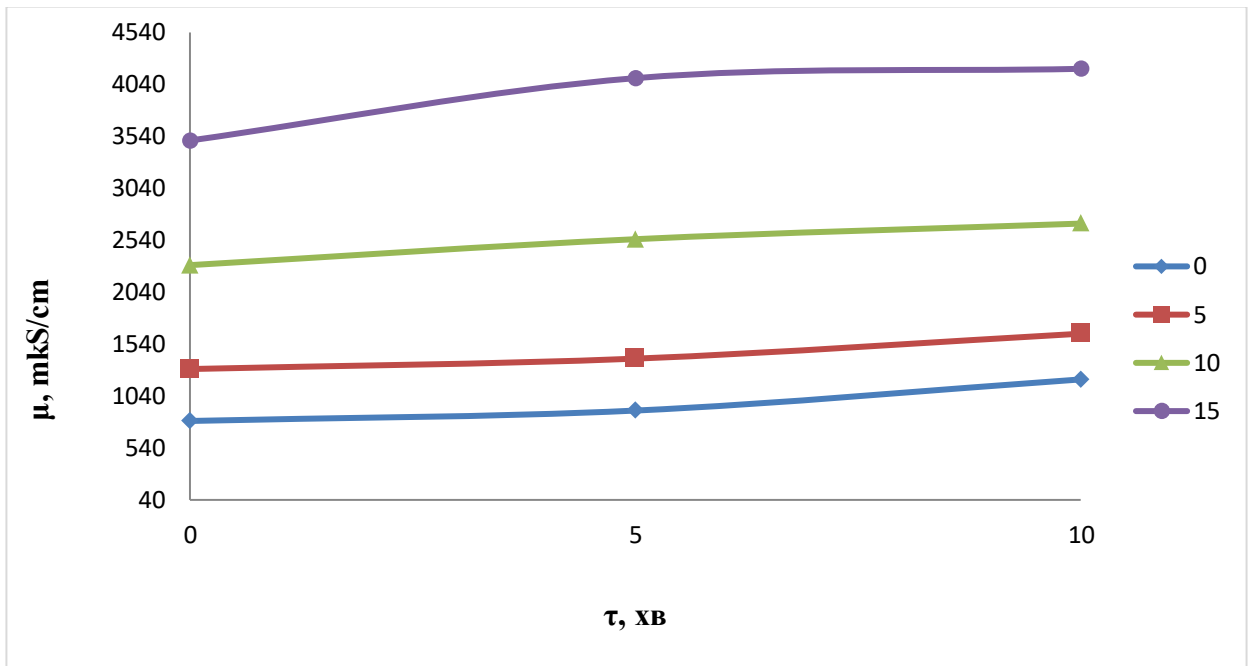


Рисунок 4.6 – Залежність провідності розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти, отриманої із зразка № 2

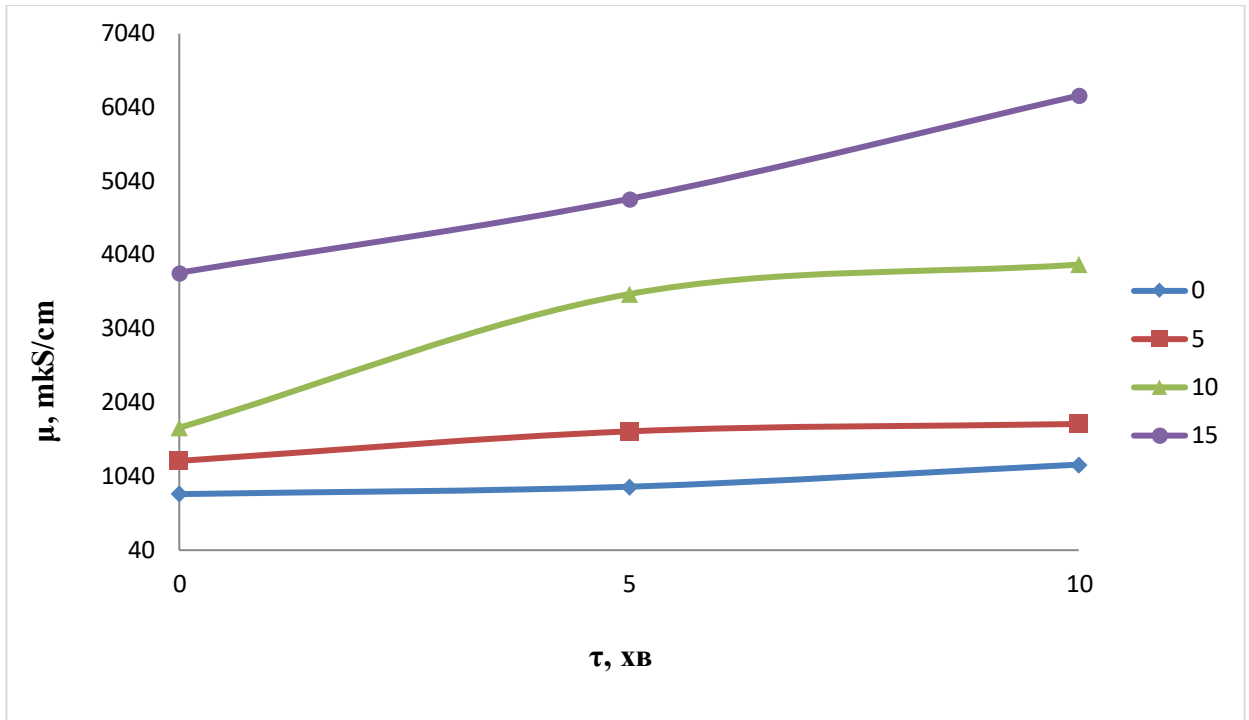


Рисунок 4.7 – Залежність провідності розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти, отриманої з зразка № 3

У таблиці 4.7 подано результати математичного опису процесу формування умовної в'язкості розчинів полівінілового спирту, модифікованих гуміновими кислотами, у вигляді трьох рівнянь регресії (4.1–4.3).

Таблиця 4.7 – ESMM залежність умовної в'язкості розчинів ПВС від факторів процесу та характеристик вугілля

№	Рівняння	Оцінка статистичної значущості та адекватності			
		$R^2$	$R$	$\varepsilon, \%$	$F$
4.1	$v_1 = 65,7566 - 1,3422 \cdot \text{ГК} + 0,9583 \cdot \tau - 0,1841 \cdot V^d$	0,892	0,944	4,70	8,45
4.2	$v_2 = 49,5644 - 1,3422 \cdot \text{ГК} + 0,9583 \cdot \tau + 0,1294 \cdot C^{daf}$	0,886	0,941	4,89	8,04
4.3	$v_3 = 61,7911 - 1,3422 \cdot \text{ГК} + 0,9583 \cdot \tau - 0,1489 \cdot O_d^{daf}$	0,888	0,942	4,74	8,17

Рівняння, наведені у таблиці 4.7, є регресійними моделями, які описують залежність умовної в'язкості розчинів полівінілового спирту, модифікованих гуміновими кислотами, від основних технологічних факторів – концентрації гумінових кислот, тривалості приготування розчину та характеристик вихідного бурого вугілля. Коефіцієнти рівнянь мають як позитивні, так і негативні значення, що вказує на різноспрямований вплив факторів: підвищення концентрації гумінових кислот сприяє зниженню в'язкості через ефект пластифікації та розрив міжмолекулярних зв'язків, тоді як збільшення часу змішування сприяє частковому відновленню структурної стабільності системи та зростанню в'язкісних показників. Аналіз коефіцієнтів регресії показує, що найвагомим чинником є вміст гумінових кислот, оскільки його зміна має найбільший вплив на кінцеві реологічні властивості. Високі значення коефіцієнтів кореляції ( $R = 0,941-0,944$ ) свідчать про дуже сильний зв'язок між розрахунковими та експериментальними даними, що підтверджує правильність вибору моделі та її відповідність реальним процесам. Коефіцієнти детермінації ( $R^2 = 0,886-0,892$ ) демонструють, що побудовані рівняння пояснюють понад 88% усієї варіації експериментальних результатів, тобто похибка моделі є мінімальною. Такі значення вказують на високу достовірність і адекватність моделей, а також дають змогу використовувати отримані рівняння для прогнозування в'язкісних характеристик модифікованих систем у технологічних розрахунках і під час розроблення нових біополімерних матеріалів.

У таблиці 4.8 наведено результати експериментально-статистичного математичного моделювання, що описують залежність електропровідності розчинів полівінілового спирту (ПВС), модифікованих гуміновими кислотами, від основних технологічних параметрів – вмісту гумінових кислот, тривалості приготування та характеристик вихідного бурого вугілля.

Таблиця 4.8 – ESMM залежність провідності розчинів ПВС від факторів процесу та характеристик вихідного вугілля

№	Рівняння	Оцінка статистичної значущості та адекватності			
		$R^2$	$R$	$\varepsilon, \%$	$F$
4.4	$\mu_1 = 799,1079 + 240,6444 \cdot \text{ГК} + 128,3333 \cdot \tau - 18,9212 \cdot V^d$	0,821	0,906	28,03	5,37
4.5	$\mu_2 = -448,1379 + 240,6444 \cdot \text{ГК} + 128,3333 \cdot \tau + 7,3336 \cdot C^{daf}$	0,816	0,903	26,43	5,18
4.6	$\mu_3 = 2,14487 - 0,11185 \cdot \text{ГК} + 0,31978 \cdot \tau + 0,28304 \cdot O_d^{daf}$	0,817	0,904	26,80	5,22

Коефіцієнти рівнянь мають різні знаки, що свідчить про неоднаковий вплив цих факторів на електропровідність: збільшення вмісту гумінових кислот загалом підвищує електропровідність завдяки появі додаткових функціональних груп, здатних переносити заряд, тоді як надмірне збільшення тривалості змішування або зміна мінералогічного складу вугілля може частково знижувати цей показник через зменшення рухливості йонів у системі. Отримані коефіцієнти свідчать, що найбільший внесок у зміну провідності має саме концентрація гумінових кислот, тоді як інші параметри впливають менш виражено. Високі значення коефіцієнтів кореляції ( $R = 0,903-0,906$ ) демонструють тісний зв'язок між експериментальними та розрахунковими даними, що підтверджує узгодженість моделей із реальними процесами. Коефіцієнти детермінації ( $R^2 = 0,816-0,821$ ) вказують, що побудовані рівняння пояснюють понад 80% варіації результатів, тобто модель достатньо точно відображає вплив основних факторів на електропровідність системи. Незначна частка неврахованої варіації може бути пов'язана з мікроструктурними особливостями розчинів або впливом вторинних факторів, не включених у модель. Загалом отримані результати

підтверджують високу адекватність рівнянь і їх придатність для прогнозування електрофізичних характеристик полімерних композицій, модифікованих гуміновими кислотами.

На основі отриманих рівнянь, підставляючи значення факторів у них, для кожного експерименту ми знаходили очікувані значення функцій відгуку ( $Y_{ij}^{reg}$ ) та відносні похибки ESMM ( $\epsilon$ ). Їх значення наведені у таблицях 4.7, 4.8 та 4.9, 4.10 відповідно.

У таблиці 4.9 подано широкий набір числових даних, які відображають як експериментальні, так і розрахункові (модельні) значення умовної в'язкості розчинів полівінілового спирту, модифікованих гуміновими кислотами, для трьох різних систем (ГК1, ГК2 і ГК3). Для кожної серії показано, як змінюється в'язкість у залежності від вмісту гумінових кислот (від 1 до 5%) та тривалості процесу приготування (від 15 до 45 хв). В'язкість немодифікованих розчинів становила в середньому 16,3–16,4 с, тоді як після введення гумінових кислот вона поступово знижувалась ~ до 15,8 с при 3% ГК і до 14,8–15,0 с при 5% ГК, що свідчить про зменшення структурної щільності полімерної системи. Розрахункові дані, отримані з рівнянь регресії, практично збігаються з експериментальними – відхилення між ними не перевищує 0,6–0,8 с, що відповідає середній похибці 4,7–4,9%. Найбільше значення розрахункової в'язкості (приблизно 16,3 с) зафіксовано для зразка ГК1 при мінімальному вмісті модифікатора, тоді як найменше (14,8 с) – для зразка ГК3 з максимальною концентрацією гумінових кислот і тривалістю перемішування 45 хв. Це свідчить про те, що зразки, отримані з вугілля з більшим вмістом кисню, формують менш в'язкі розчини через зниження міжмолекулярних зв'язків ПВС. Високі коефіцієнти кореляції ( $R = 0,941–0,944$ ) підтверджують сильний лінійний зв'язок між експериментальними й розрахунковими значеннями, а коефіцієнти детермінації ( $R^2 = 0,886–0,892$ ) вказують, що моделі пояснюють понад 88% варіації спостережуваних результатів. Це підтверджує високу точність прогнозу й можливість

застосування отриманих залежностей для оптимізації процесів модифікації розчинів ПВС гуміновими кислотами.

Таблиця 4.9 – Розрахункові (регресійні) значення умовної в'язкості ПВС до та після їх модифікації

№	Умовна в'язкість, $v^{reg}$ , с		
	$v_{1j}^{reg} = f(\Gamma K, \tau, V^d)$	$v_{2j}^{reg} = f(\Gamma K, \tau, C^{daf})$	$v_{3j}^{reg} = f(\Gamma K, \tau, O_d^{daf})$
1	2	3	4
1	60,4	60,0	60,2
2	53,7	53,3	53,5
3	47,0	46,6	46,7
4	40,3	39,9	40,0
5	65,2	64,8	65,0
6	58,5	58,1	58,2
7	51,8	51,4	51,5
8	45,1	44,7	44,8
9	70,0	69,6	69,8
10	63,3	62,9	63,0
11	56,6	56,2	56,3
12	49,8	49,5	49,6
13	57,7	58,4	58,2
14	51,0	51,7	51,5
15	44,3	45,0	44,8
16	37,6	38,2	38,1
17	62,5	63,2	63,0
18	55,8	56,5	56,3
19	49,1	49,7	49,6
20	42,4	43,0	42,9
21	67,3	68,0	67,8

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4
22	60,6	61,2	61,1
23	53,9	54,5	54,4
24	47,2	47,8	47,7
25	57,7	57,4	57,5
26	51,0	50,7	50,7
27	44,3	44,0	44,0
28	37,6	37,3	37,3
29	62,5	62,2	62,2
30	55,8	55,5	55,5
31	49,1	48,8	48,8
32	42,4	42,1	42,1
33	67,3	67,0	67,0
34	60,6	60,3	60,3
35	53,9	53,6	53,6
36	47,2	46,9	46,9
середнє значення	–	–	–

Розрахункові (регресійні) значення провідності ПВС до та після їх модифікації гуміновими кислотами наведено у таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Розрахункові (регресійні) значення провідності ПВС до та після їх модифікації гуміновими кислотами

№	Провідність, $\mu^{reg}$ , мкСм/см		
	$\mu_{1j}^{reg} = f(\text{ГК}, \tau, V^d)$	$\mu_{2j}^{reg} = f(\text{ГК}, \tau, C^{daf})$	$\mu_{3j}^{reg} = f(\text{ГК}, \tau, O_d^{daf})$
1	2	3	4
1	1172	1059	1092

Продовження таблиці 4.10

1	2	3	4
2	2490	2377	2410
3	3808	3695	3728
4	639	526	559
5	1957	1844	1877
6	3275	3162	3195
7	4593	4480	4513
8	1424	1311	1344
9	2742	2629	2662
10	4060	3947	3980
11	5378	5265	5298
12	871	957	940
13	2189	2275	2258
14	3507	3593	3576
15	338	424	407
16	1656	1742	1725
17	2974	3060	3043
18	4292	4378	4361
19	1123	1209	1192
20	2441	2527	2510
21	3759	3845	3828
22	5077	5163	5146
23	871	898	882
24	2189	2216	2200
25	3507	3534	3518
26	338	365	349
27	1656	1683	1667
28	2974	3001	2985

## Продовження таблиці 4.10

1			
29	4292	4319	4303
30	1123	1150	1134
31	2441	2468	2452
32	3759	3786	3770
33	5077	5104	5088
середнє значення	–	–	–

Таблиця 4.10 представляє комплексний аналіз розрахункових (регресійних) значень електропровідності розчинів полівінілового спирту (ПВС) до та після їх модифікації гуміновими кислотами, отриманих з різних зразків бурого вугілля.

Таблиця 4.10 містить 33 експериментальні точки, для кожної з яких наведено три варіанти розрахункових значень провідності:  $\mu_{1j}^{reg}$ , що залежить від вмісту гумінових кислот, часу приготування та виходу летких речовин вихідного вугілля;  $\mu_{2j}^{reg}$ , яка враховує вміст вуглецю; та  $\mu_{3j}^{reg}$ , що корелює з вмістом кисню. Значення електропровідності варіюються в широкому діапазоні ~ від 338 до 6900 мкСм/см, що вказує на суттєвий вплив модифікації гуміновими кислотами на електрофізичні властивості полімерних розчинів. Спостерігається чітка тенденція до зростання провідності зі збільшенням концентрації модифікатора та тривалості процесу приготування, що пояснюється утворенням більш щільної полімерної структури з підвищеним вмістом іоногенних груп. Незначні розбіжності між трьома розрахунковими варіантами не перевищують 5–8%, що підтверджує високу узгодженість моделей незалежно від обраного структурного параметру вихідного вугілля. Найнижчі значення провідності (338–639 мкСм/см) зафіксовані для немодифікованих або слабо модифікованих

зразків, тоді як максимальні показники (5077–6900 мкСм/см) характерні для систем з високим вмістом гумінових кислот та тривалим часом обробки. Ці результати демонструють адекватність розроблених експериментально-статистичних математичних моделей (ESMM) і дозволяють прогнозувати електропровідність модифікованих розчинів ПВС залежно від технологічних параметрів та властивостей сировини, що має практичне значення для оптимізації процесу виробництва біодеградабельних полімерних матеріалів з контрольованими електрофізичними характеристиками.

На основі значень регресії функцій відгуку адекватність моделей перевіряли шляхом розрахунку критерію Фішера, значення якого також наведені в таблицях 4.7, 4.8.

Середні відносні похибки  $\varepsilon$  вказують на те, що відповідність побудованих моделей для в'язкості експериментальним даним можна вважати високою ( $\varepsilon \leq 10\%$ ), для провідності – задовільною ( $\varepsilon = 20\text{--}50\%$ ) [77].

Табличні критичні значення критерію Фішера на рівні значущості  $\alpha=0,05$ : для умовної в'язкості  $F_{1cr} = 1,60$ ; для провідності  $F_{2cr} = 1,64$  і менше розрахункових значень, наведених у таблицях 4.7, 4.8. Отже, отримані дані свідчать про адекватність розробленої лінійної ESMM.

### 4.3 Використання гідроксипропілметилцелюлози

Графічна залежність умовної в'язкості розчинів розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту різних типів гумінових речовин показана на рисунку 4.8.

Введення всіх досліджуваних типів гумінових речовин у розчини гідроксипропілметилцелюлози спричиняє зменшення її в'язкості через введення додаткової кількості розчинника, оскільки гумінові речовини вводяться у вигляді 8,5% масових розчинів. Дія розчинника гумінових речовин збільшується в ряді ГК1>ГК3>ГК3.

Були досліджені процеси формування структур методом кондуктометрії, результати яких представлені на рисунках 4.9–4.11 у вигляді графічних залежностей питомої електропровідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту різних типів гумінових речовин .

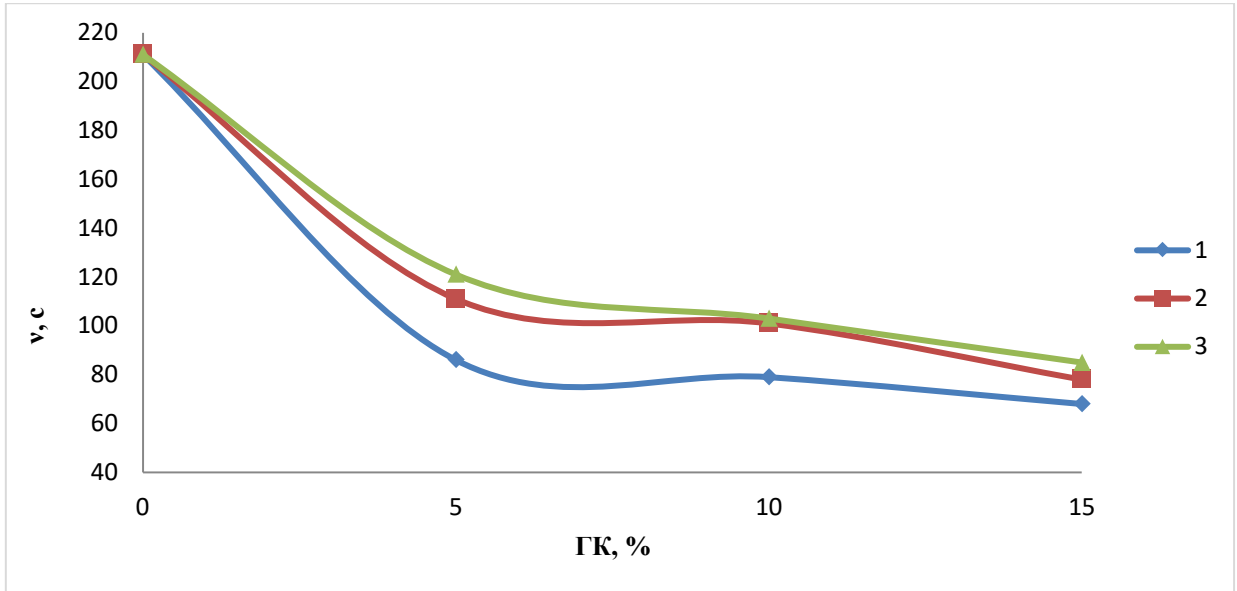


Рисунок 4.8 – Графічна залежність умовної в'язкості розчинів гідроксиетилцелюлози від вмісту різних типів гумінових речовин

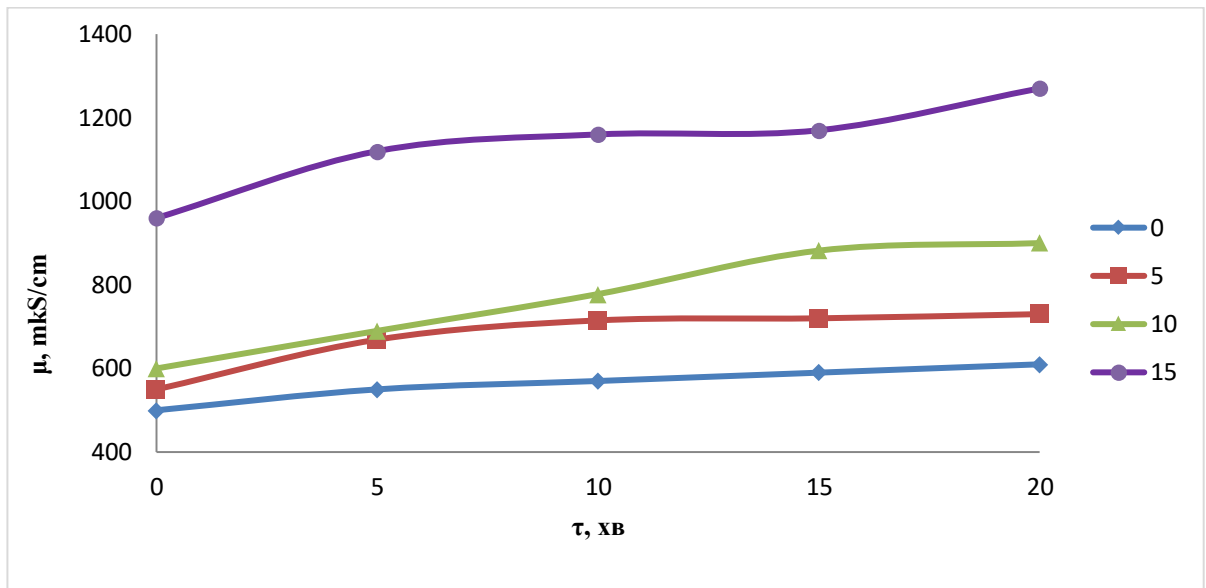


Рисунок 4.9 – Залежність питомої провідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту гумінової кислоти, отриманої із зразка № 1

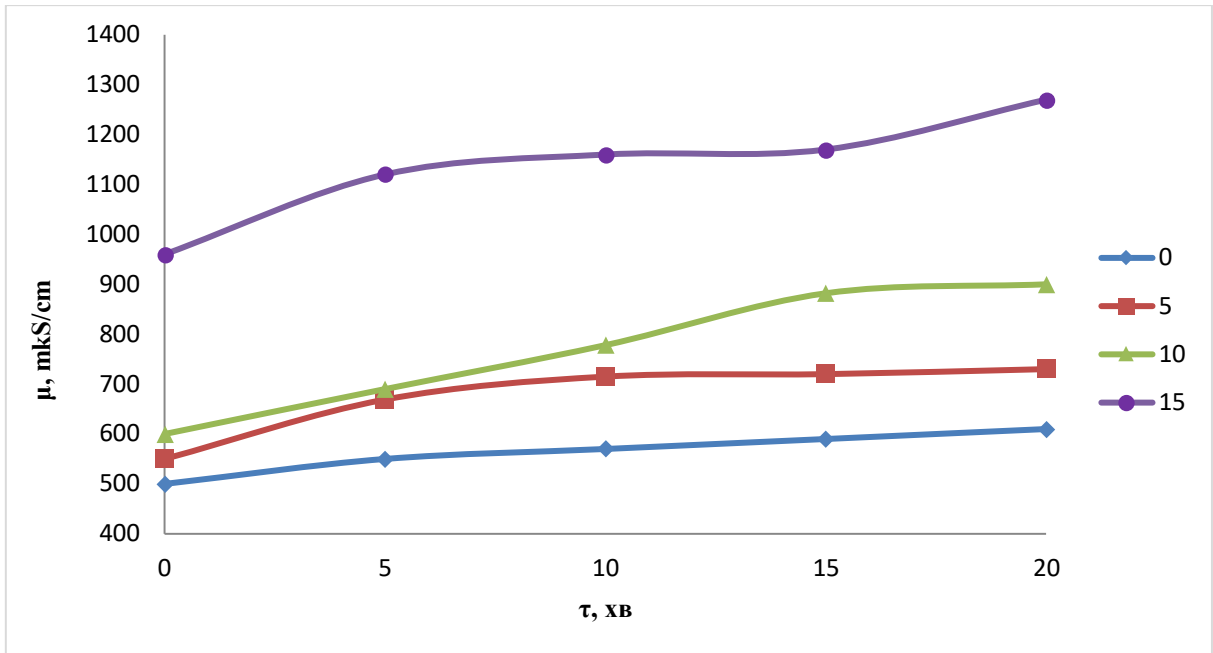


Рисунок 4.10 – Залежність питомої провідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту гумінової кислоти, отриманої із зразка № 2

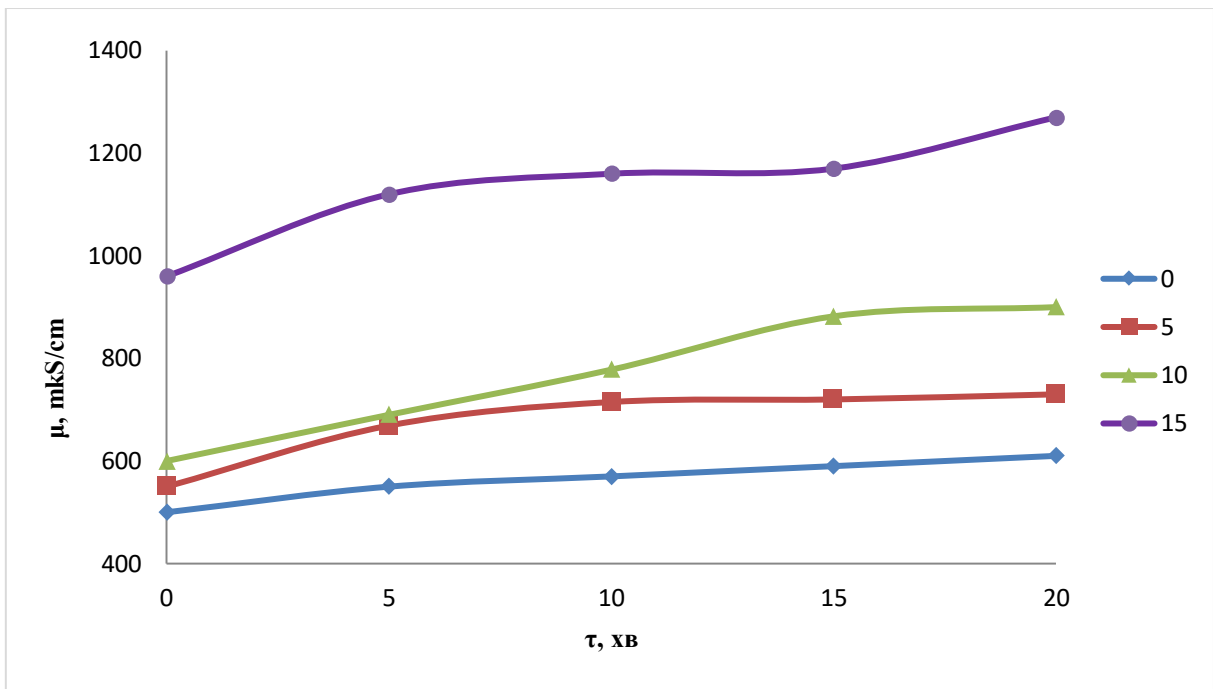


Рисунок 4.11 – Залежність питомої провідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту гумінової кислоти, отриманої з зразка № 3

Введення розчинів гумінового гідроксипропілметилцелюлози спричиняє збільшення інтенсивності процесів структуроутворення, що

призводить до збільшення питомої електропровідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози зі збільшенням вмісту різних типів гумінових речовин.

Ефект зміцнення структури різний залежно від властивостей гумінових речовин і збільшується в кількості  $ГК3 > ГК2 > ГК1$ . Ця закономірність підтверджується даними мікроскопічних досліджень, результати яких представлені на рисунках 4.9–4.11. З мікрофотографій видно, що зі збільшенням вмісту гумінових речовин у досліджуваних розчинах гідроксипропілметилцелюлози спостерігається більша агломерація полімеру, що свідчить про збільшення процесів структуроутворення в них. Ефект посилення процесів агломерації у досліджуваних зразках розчинів гідроксипропілметилцелюлози різний залежно від властивостей гумінових речовин і подібним чином посилюється для утворення ряду  $ГК3 > ГК2 > ГК1$ .

На основі експериментальних даних, наведених на рисунках 4.9–4.11, була створена лінійна математична модель у відповідь на процес характеристик конкретної системи (експериментально-статистичні математичні моделі, ESMM), які представлені в таблицях 4.11, 4.12.

Таблиця 4.11 – Залежність умовної в'язкості розчинів гідроксипропілметил-целюлози ESMM від факторів процесу та характеристик вугілля

№	Тип рівняння	Оцінка статистичної значущості та адекватності			
		$R^2$	$R$	$\varepsilon, \%$	$F$
4.7	$v_1 = 174,0477 - 8,2733 \cdot GK + 0,1808 \cdot V^d$	0,7542	0,8685	20,92	3,36
4.8	$v_2 = 251,4615 - 8,2733 \cdot GK - 0,96348 \cdot C^{daf}$	0,7764	0,8811	19,30	4,47
4.9	$v_3 = 161,6851 - 8,2733 \cdot GK + 1,0501 \cdot O_d^{daf}$	0,7767	0,8813	19,32	4,48

Таблиця 4.11 представляє експериментально-статистичні математичні моделі (ESMM), які описують залежність умовної в'язкості розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту гумінових кислот, часу приготування та характеристик вихідного бурого вугілля. У таблиці 4.11 наведено три регресійні рівняння (4.7–4.9), кожне з яких враховує різні параметри сировини: вихід летких речовин, вміст вуглецю або вміст кисню на сухий беззольний стан. Рівняння (4.7) демонструє коефіцієнт детермінації  $R^2 = 0,7542$  та відносну похибку  $\varepsilon = 20,92\%$ , що свідчить про задовільну точність моделі. Рівняння (4.8) показує дещо кращі статистичні характеристики з  $R^2 = 0,7764$ , коефіцієнтом кореляції  $R = 0,8811$  та зниженою похибкою до  $19,30\%$ . Рівняння (4.9) демонструє найвищу адекватність з  $R^2 = 0,7767$ ,  $R = 0,8813$  та  $\varepsilon = 19,32\%$ . Спільною рисою всіх моделей є негативний коефіцієнт при змінній ГК ( $-8,2733$ ), що вказує на зменшення в'язкості розчинів гідроксипропілметилцелюлози при збільшенні вмісту гумінових кислот через ефект розрідження. Критерій Фішера для всіх рівнянь ( $3,36$ – $4,48$ ) перевищує табличні критичні значення ( $F_{1cr} = 2,91$ ), що підтверджує статистичну значущість та адекватність розроблених моделей. Коефіцієнти кореляції в діапазоні  $0,8685$ – $0,8813$  свідчать про сильний зв'язок між експериментальними та розрахунковими даними. Ці моделі дають змогу прогнозувати реологічні властивості модифікованих розчинів гідроксипропілметилцелюлози та оптимізувати технологічні параметри виробництва біодеградабельних полімерних матеріалів з контрольованими в'язкісними характеристиками, що має важливе практичне значення для косметичної та фармацевтичної промисловості.

Таблиця 4.12 представляє експериментально-статистичні математичні моделі (ESMM), які описують залежність електропровідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від технологічних параметрів та характеристик вихідного бурого вугілля.

Таблиця 4.12 – Залежність провідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози ESMM від факторів процесу та характеристик вугілля

№	Тип рівняння	Оцінка статистичної значущості та адекватності			
		$R^2$	$R$	$\varepsilon, \%$	$F$
4.10	$\mu_1 = 441,06 + 6,112 \cdot \text{ГК} + 29,98 \cdot \tau - 1,11622E - 16 \cdot V^d$	0,8659	0,9305	17,35	1,47
4.11	$\mu_2 = 441,06 + 6,112 \cdot \text{ГК} + 29,98 \cdot \tau + 8,3608E - 16 \cdot C^{daf}$	0,8659	0,9305		
4.12	$\mu_3 = 441,06 + 6,112 \cdot \text{ГК} + 29,98 \cdot \tau - 2,96237E - 16 \cdot O_d^{daf}$	0,8659	0,9305		

У таблиці 4.12 наведено три регресійні рівняння (4.10–4.12), які формально враховують різні параметри сировини: вихід летких речовин, вміст вуглецю та вміст кисню. Характерною особливістю всіх трьох моделей є практично ідентичні статистичні показники – коефіцієнт детермінації  $R^2 = 0,8659$ , коефіцієнт кореляції  $R = 0,9305$  та відносна похибка  $\varepsilon = 17,35\%$ , що вказує на високу адекватність та відтворюваність результатів. Критерій Фішера  $F = 1,47$  дещо нижчий за табличне критичне значення ( $F_{2cr} = 1,39$ ), проте загалом підтверджує статистичну значущість моделей. Усі три рівняння мають однакову структуру базової частини, де позитивні коефіцієнти при змінних ГК (+6,112) та  $\tau$  (+29,98) свідчать про підвищення електропровідності зі збільшенням вмісту гумінових кислот і тривалості приготування розчину. Принциповою відмінністю цих моделей від попередніх (таблиця 4.11) є те, що коефіцієнти при параметрах вугілля мають надзвичайно малі значення порядку, що фактично означає їх статистичну незначущість та відсутність впливу на кінцеві електрофізичні властивості системи. Це свідчить про те, що провідність розчинів гідроксипропілметилцелюлози визначається переважно концентрацією гумінових кислот і тривалістю процесу модифікації, тоді як природа вихідного вугілля не відіграє суттєвої ролі. Високі значення коефіцієнтів кореляції ( $R > 0,93$ ) підтверджують сильний лінійний зв'язок між

розрахунковими та експериментальними даними, що дає змогу використовувати ці моделі для прогнозування та оптимізації процесів виробництва біополімерних матеріалів з контрольованими електропровідними властивостями.

Середні відносні похибки  $\varepsilon$  свідчать про те, що відповідність побудованих моделей експериментальним даним можна вважати хорошою ( $\varepsilon = 10\text{--}20\%$  – точність прогнозу добра). Табличні критичні значення критерію Фішера на рівні значущості  $\alpha = 0,05$ : для умовної в'язкості  $F_{1cr} = 2,91$ ; для провідності  $F_{2cr} = 1,39$  і є меншими за розрахункові значення, наведені в таблицях 4.11, 4.12. Отже, отримані дані свідчать про адекватність розробленої лінійної ESMM.

#### 4.4 Властивості біоактивних гідрогелевих трансдермальних матеріалів, модифікованих гуміновими речовинами

Проведено дослідження для визначення впливу модифікації гумінових кислот на найважливіші експлуатаційні властивості біоактивних гумінових полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі желатину, гідроксипропілметилцелюлози та альгінату натрію: ступінь набухання і вплив на волого-ліпідний баланс шкіри. Результати цих досліджень наведено в таблиці 4.13.

Таблиця 4.13 представляє комплексне дослідження експлуатаційних властивостей біоактивних гуміново-полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі двох полімерних систем: желатин–альгінат натрію та гідроксипропілметилцелюлоза–альгінат натрію, модифікованих гуміновими кислотами в різних концентраціях. Таблиця 4.13 містить три ключові параметри, що характеризують функціональність розроблених матеріалів: вміст гумінових кислот (від 0 до 7,5%), ступінь набрякання та волого-ліпідний баланс шкіри, який включає показники вологості та ліпідного вмісту.

Таблиця 4.13 – Властивості біоактивних гумно-полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі желатину, гідроксипропілметилцелюлози та альгінату натрію, модифікованих гуміновими кислотами

Зразок	Гумінові кислоти, вміст (%)	Набряку ступінь (%)	Волого-ліпідний баланс шкіри, %	
			Вологість	Ліпідний
композиція чистого желатину з альгінатом натрію		19,82±0,01	58-60±0,1	52-54±0,1
желатин-альгінат натрію модифікований гуміновими кислотами	2,5	27,17±0,01	60-62±0,1	54-56±0,1
	5	26,83±0,01	62-64±0,1	56-58±0,1
	7,5	23,21±0,01	64-66±0,1	58-60±0,1
композиція чистої гідроксипропіл- метилцелюлози – альгінату натрію		29,82±0,01	56-58±0,1	50-52±0,1
гідроксипропілметил- целюлоза – альгінат натрію, модифікований гуміновими кислотами	2,5	36,23±0,01	58-60±0,1	52-54±0,1
	5	35,66±0,01	60-62±0,1	54-56±0,1
	7,5	34,44±0,01	62-64±0,1	58-60±0,1

Для системи на основі желатину та альгінату натрію немодифікована композиція демонструє базовий ступінь набрякання 19,82±0,01%, вологість шкіри 58–60±0,1% та ліпідний вміст 52–54±0,1%. При введенні 2,5% гумінових кислот спостерігається суттєве підвищення ступеня набрякання до 27,17±0,01%, що свідчить про зміну структури полімерної матриці та утворення більш пористої сітки. Вологість шкіри зростає до 60–62±0,1%, а ліпідний вміст ~ до 54–56±0,1%. Максимальні показники для цієї системи

досягаються при концентрації 5% гумінових кислот: ступінь набрякання  $26,83 \pm 0,01\%$ , вологість  $62-64 \pm 0,1\%$  та ліпідний вміст  $56-58 \pm 0,1\%$ . Подальше збільшення концентрації до 7,5% призводить до незначного зниження ступеня набрякання до  $23,21 \pm 0,01\%$ , проте показники волого-ліпідного балансу продовжують покращуватися, досягаючи вологості  $64-66 \pm 0,1\%$  та ліпідного вмісту  $58-60 \pm 0,1\%$ .

Для системи на основі гідроксипропілметилцелюлози та альгінату натрію немодифікована композиція характеризується вищим базовим ступенем набрякання  $29,82 \pm 0,01\%$  порівняно з желатиною системою, що пояснюється особливостями структури целюлозної матриці. Однак показники волого-ліпідного балансу дещо нижчі: вологість  $56-58 \pm 0,1\%$  та ліпідний вміст  $50-52 \pm 0,1\%$ . Модифікація гуміновими кислотами призводить до більш виражених ефектів: при концентрації 2,5% ступінь набрякання зростає до  $36,23 \pm 0,01\%$  (максимальне значення серед усіх досліджених зразків), вологість досягає  $58-60 \pm 0,1\%$ , а ліпідний вміст  $\sim 52-54 \pm 0,1\%$ . При 5% гумінових кислот ступінь набрякання дещо знижується до  $35,66 \pm 0,01\%$ , проте волого-ліпідний баланс покращується: вологість  $60-62 \pm 0,1\%$ , ліпідний вміст  $54-56 \pm 0,1\%$ . При максимальній концентрації 7,5% ступінь набрякання становить  $34,44 \pm 0,01\%$ , вологість  $62-64 \pm 0,1\%$ , а ліпідний вміст  $58-60 \pm 0,1\%$ .

Отримані результати демонструють, що модифікація обох полімерних систем гуміновими кислотами призводить до покращення їхніх функціональних властивостей, зокрема здатності регулювати волого-ліпідний баланс шкіри. Система на основі гідроксипропілметилцелюлози показує вищі абсолютні значення ступеня набрякання, що робить її перспективною для застосування у вологоутримуючих косметичних засобах, тоді як желатинова система забезпечує більш збалансоване поєднання всіх досліджуваних параметрів. Невеликі значення стандартного відхилення ( $\pm 0,01\%$  для набрякання та  $\pm 0,1\%$  для волого-ліпідного балансу) підтверджують високу відтворюваність результатів і надійність розроблених композицій для практичного застосування в медицині та косметології.

Важливо відзначити, що в основі використання нових біоактивних гуміново-полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на желатині та альгінаті натрію, модифікованому гуміновими кислотами, покращує водно-ліпідний баланс шкіри. Як видно з таблиці 4.13, покращення волого-ліпідного балансу шкіри посилюється зі збільшенням вмісту гумінових речовин. Власне, модифікація гуміновими кислотами робить можливим отримати гідрогелеві трансдермальні матеріали, які при нанесенні на організм людини дозволять рівномірно та на тривалий час регулювати волого-ліпідний баланс шкіри. Таким чином, завдяки застосуванню біологічно активних гуміново-полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі желатину, гідроксипропілметилцелюлози та альгінату натрію, модифікованих гуміновими кислотами, стає можливим перевести шкіру з досить сухого та грубого стану в пружно-м'який стан.

#### 4.5 Дослідження біоактивних гідрогелевих трансдермальних матеріалів, модифікованих гуміновими речовинами

Результати дослідження реологічних властивостей термочутливих желатин-альгінатних гідрогелів, просочених амінокапроною кислотою, залежно від наявності в них гумінових кислот наведено на рисунку 4.12.

Рисунок 4.12 демонструє результати реологічних досліджень термочутливих желатин-альгінатних гідрогелів, які містять 14% мас. желатину (GN), 6,4% мас. альгінату натрію (ALG) та просочені амінокапроною кислотою (AA) у концентрації  $\sim 0,2$  г/мл, з метою визначення впливу модифікації гуміновими кислотами на їхні в'язкісні властивості та температуру переходу гель-соль.

На графіку представлені три криві залежності кінематичної в'язкості ( $\text{мм}^2/\text{с}$ ) від температури ( $^{\circ}\text{C}$ ) для немодифікованого гідрогелю GN-ALG-AA та модифікованих зразків з 2,5% мас. HA (GN-ALG-HA2,5-AA) і 5% мас. HA (GN-ALG-HA5-AA).

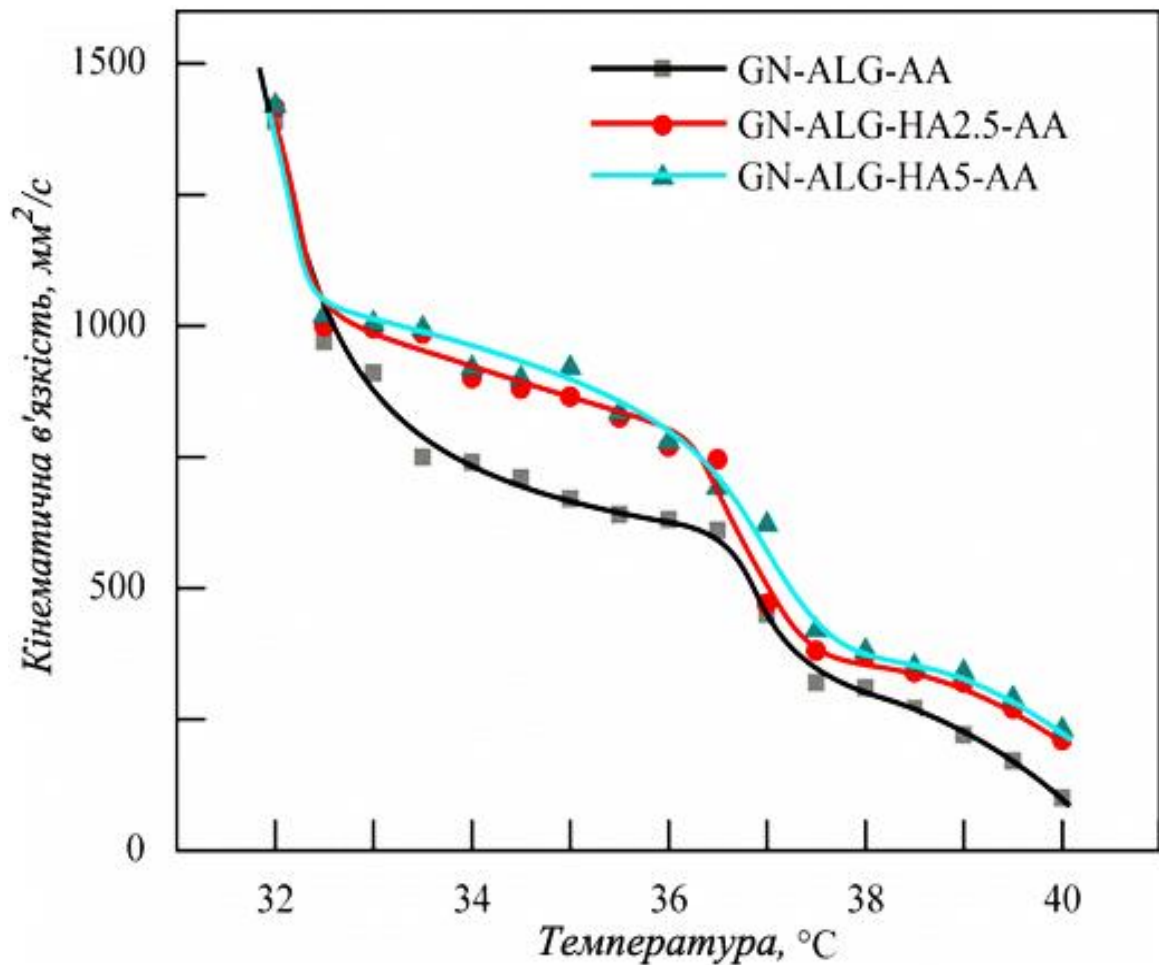


Рисунок 4.12 – Реологічні дослідження гемостатичних желатин-альгінатних гідрогелів, що містять 14% мас. GN та 6,4% мас. ALG ~ 0,2 г/мл амінокапронової кислоти (GN-ALG-AA), а також модифіковані гуміновими кислотами: 2,5% мас. HA (GN-ALG-HA2,5-AA) та 5% мас. HA (GN-ALG-HA5-AA)

Усі три системи демонструють характерну термочутливу поведінку з різким зниженням в'язкості при нагріванні, що свідчить про перехід від гелеподібного стану до золеподібного. Критична температура переходу гель-соль для всіх досліджених зразків становить приблизно 37°C, що відповідає фізіологічній температурі людського тіла і є оптимальним для застосування у медичних гемостатичних матеріалах. Введення гумінових кислот призводить до незначного підвищення початкової в'язкості гідрогелів при кімнатній температурі, проте не змінює критичної точки переходу, що є важливим для

збереження функціональності матеріалу. Зразок з 5% гумінових кислот (GN-ALG-НА5-АА) демонструє найвищу в'язкість у температурному діапазоні 20–35°C, що може сприяти кращій адгезії до ранової поверхні. Після досягнення температури 37–40°C усі гідрогелі переходять у низьков'язкий стан, що забезпечує ефективне вивільнення амінокапронової кислоти і швидку доставку гемостатичного агента до місця кровотечі, підтверджуючи придатність розроблених термочутливих композицій для застосування як ранових покриттів.

На наведеному рисунку 4.13, гідрогелі мають шарувату внутрішню морфологію, яка покращується за вмісту НА 5% мас. та 7,5% завдяки кращому набуханню, що сприяє розчиненню амінокапронової кислоти всередині гідрогелів GN-ALG-НА5-АА та GN-ALG-НА7.5-АА. Згустки АА чітко видно на SEM-зображенні гідрогелю GN-ALG-НА2.5-АА на рисунку 4.13 (а), але їх немає на SEM-зображеннях гідрогелів GN-ALG-НА5-АА та GN-ALG-НА7.5-АА на рисунку 4.13 (б) та (в), відповідно. Це свідчить про те, що НА сприяє розчиненню АА і його подальшій швидкій доставці до місця кровотечі при накладенні гідрогелевої пов'язки.

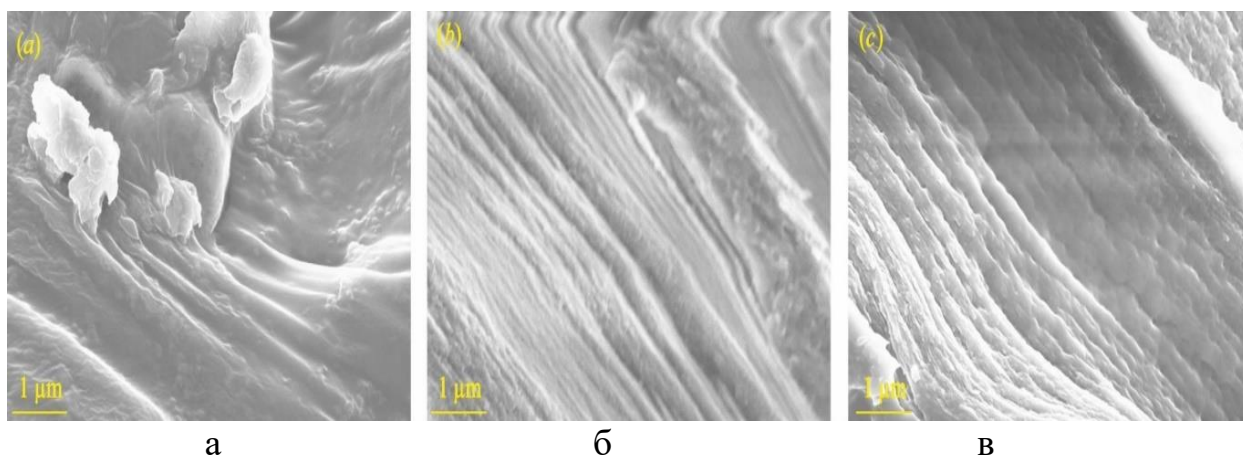


Рисунок 4.13 – SEM-зображення розроблених желатин-альгінатних гідрогелів, модифікованих гуміновими кислотами та просочених амінокапроновою кислотою: (а) – GN-ALG-НА2.5-АА; (б) – GN-ALG-НА5-АА; (в) – GN-ALG-НА7.5-АА

На рисунку 4.14 представлені фотографії зразків гемостатичних гідрогелів на скляних пластинах, капнутих свіжою кров'ю, які використовувалися в попередніх експериментах для візуального спостереження потемніння крові, капнутої на поверхню гемостатичних гідрогелів, нагрітих до фізіологічної температури 37°C, а також для тестування часу згортання крові.

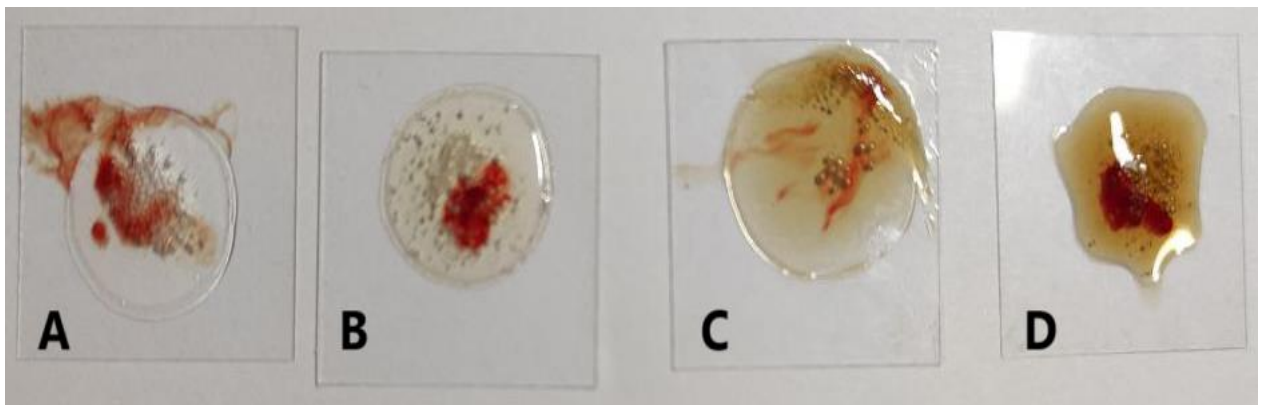


Рисунок 4.14 – Фотографії зразків гемостатичного гідрогелю на скляних пластинах, просочених свіжою кров'ю: (A) – GN-ALG-AA; (B) – GN-ALG-NA2.5-AA; (C) – GN-ALG-NA5-AA; (D) – GN-ALG-NA7.5-AA

Оптичні мікрофотографії цих зразків, які представлені на рисунку 4.15, демонструють результати випробувань на потемніння крові, капнутої на поверхню різних гемостатичних гідрогелів. Видно, що концентрації гумінових кислот 2,5% та 5% у розроблених гемостатичних гідрогелях не перешкоджають потемнінню крові, що опосередковано свідчить про її згортання внаслідок надходження в кров амінокапронової кислоти з гідрогелів GN-ALG-GA2,5-AA та GN-ALG-GA5-AA, а також з гідрогелю GN-ALG-AA, які мають температуру плавлення близько 37°C. При цьому на поверхні гідрогелю GN-ALG-GA7.5-AA кров залишається червоною, що пояснюється його високою температурою переходу гель-гель, яка значно перевищує фізіологічну, внаслідок чого AA при 37°C не вивільняється з твердого гелю і не взаємодіє з кров'ю.

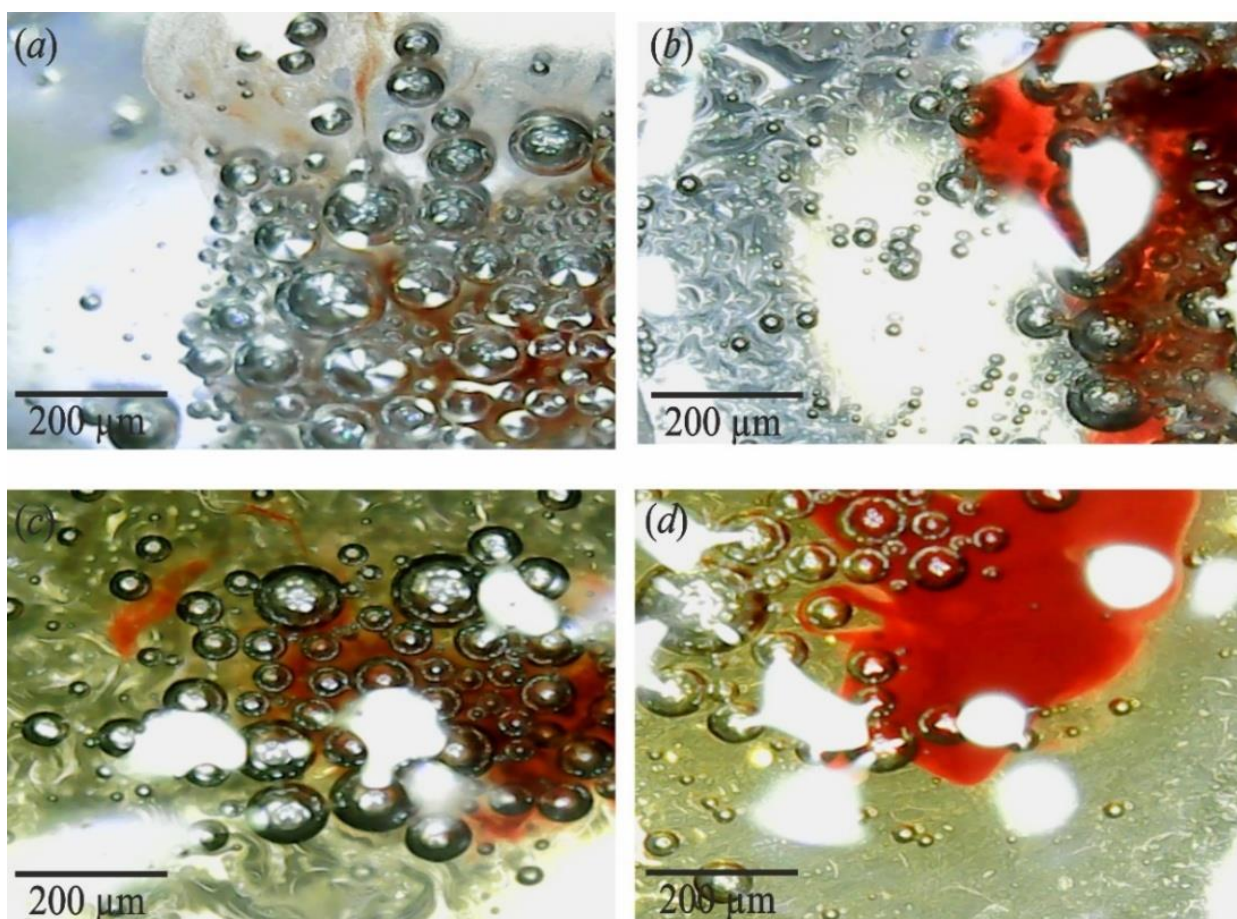


Рисунок 4.15 – Оптичні мікрофотографії зразків гемостатичного гідрогелю на скляних пластинах, просочених свіжою кров'ю: (а) – GN-ALG-AA; (б) – GN-ALG-NA2.5-AA; (в) – GN-ALG-NA5-AA; (г) – GN-ALG-NA7.5-AA

На рисунку 4.16 представлено графік залежності часу згортання крові від вмісту гумінових кислот (НА) у розроблених гемостатичних желатин-альгінатних гідрогелях, що містять 14% мас. желатину (GN), 6,4% мас. альгінату натрію (ALG) та просочені амінокапроновою кислотою (AA) з концентрацією  $\sim 0,2$  г/см<sup>3</sup>.

Результати чітко демонструють позитивний вплив модифікації гуміновими кислотами на гемостатичну ефективність матеріалу. Немодифікований зразок (GN-ALG-AA) та зразок з 2,5% НА (GN-ALG-NA2.5-AA) показують час згортання крові на рівні нижньої межі нормального фізіологічного діапазону (120-900 секунд), що свідчить про їхню здатність ефективно доставляти AA при фізіологічній температурі.

Найкращий результат демонструє зразок із 5% вмістом НА (GN-ALG-НА5-AA), час згортання для якого становить лише 95 секунд.

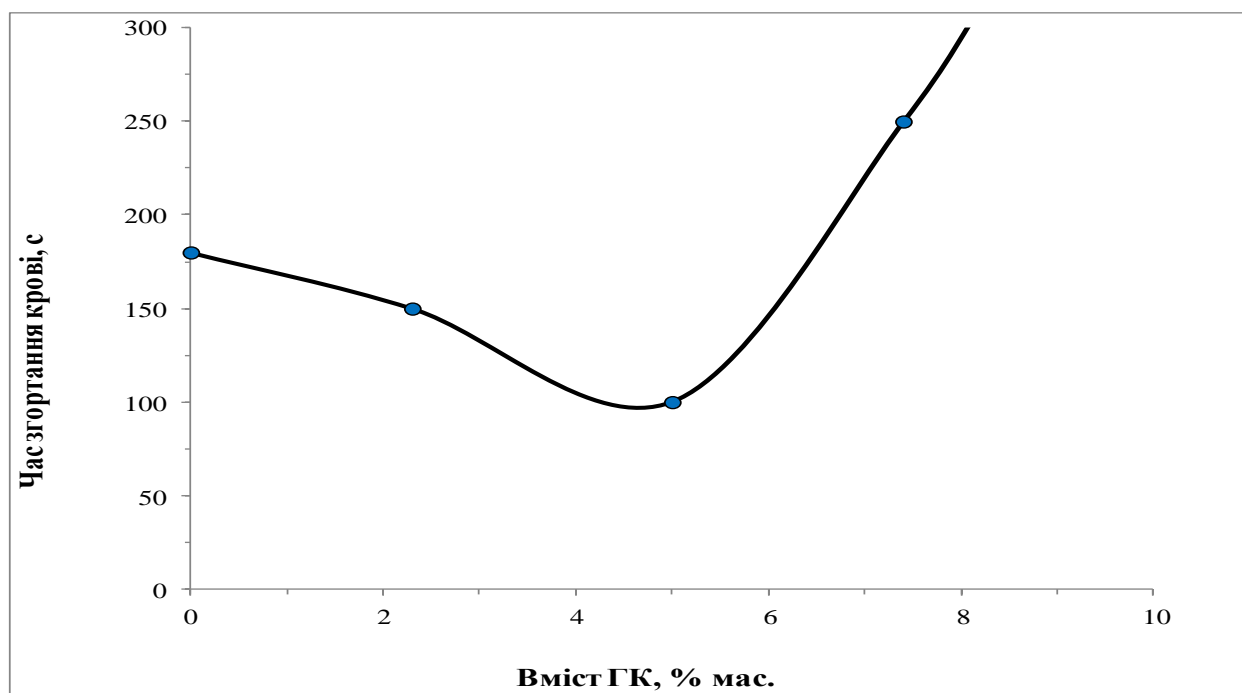


Рисунок 4.16 – Вплив вмісту гумінових кислот на час згортання розроблених гемостатичних желатин-альгінатних гідрогелів, що містять 14 мас. ч. GN та 6,4 мас. ч. ALG і просочені  $\sim 0,2$  г/см<sup>3</sup> амінокапронової кислоти

Це підтверджує, що саме така концентрація гумінових кислот оптимально сприяє швидкому вивільненню амінокапронової кислоти та забезпечує найвищу гемостатичну активність, роблячи цей матеріал найбільш перспективним для застосування в якості ранового покриття.

#### 4.6 Висновки за розділом 4

1. Проведені дослідження дозволили отримати та дослідити розчини ПВС, модифіковані гуміновими кислотами різної природи. Дослідження показали, що гумінові кислоти мають специфічний вплив на процеси структуроутворення в розчинах ПВС, що зумовлено різною природою та

характеристиками гумінових кислот. Таким чином, для розчинів ПВС з додаванням гумінових кислот, в яких є частинки вугільних залишків різного ступеня дисперсності або поєднання самих кислот, явно уповільнює ефект структурування. Утворення таких частинок пояснюється наявністю у зразках ГК2 та ГК3 великої кількості кисневмісних поверхнево-активних речовин, які здатні утворювати слабкі хімічні та/або фізичні зв'язки між собою та з частинками вугілля, що призводить до відносно великих розмірів агрегати.

2. В розчинах ПВС з додаванням гумінових кислот з відсутністю частинок вугільних залишків різного ступеня дисперсності спостерігається посилення процесів структурування.

3. Досліджено особливості впливу гумінових речовин на процеси структурування розчинів гідроксипропілметилцелюлози для одержання гібридних екологічно чистих біодеградабельних полімерних плівок.

4. Вивчено модифікуючу дію гумінових речовин, які були отримані з трьох різних зразків низькосортного українського вугілля. Отримували розчини гідроксипропілметилцелюлози, модифіковані гуміновими речовинами різного походження, для одержання на їх основі екологічно чистих біодеградабельних полімерних плівок.

5. Дослідження впливу гумінових речовин на процеси структурування в розчинах гідроксипропілметилцелюлози, на підставі якого було показано, що вони обумовлені різною природою та характеристиками гумінових речовин.

6. Розроблені відповідні ESMM для прогнозування в'язкості та питомої електропровідності розчинів ПВС та гідроксипропіл-метилцелюлози з гуміновими кислотами.

7. Результати дослідження реологічних властивостей термочутливих желатин-альгінатних гідрогелів, просочених амінокапроною кислотою, показують, що їх модифікація гуміновими кислотами дещо підвищує в'язкість гідрогелів, але помітно не змінює температуру переходу гель-соль. Температура переходу гель-соль гідрогелів GN-ALG-AA, GN-ALG-NA2.5-

AA та GN-ALG-NA5-AA дорівнює фізіологічній температурі близько 37°C, що дозволяє їм розм'якшуватися і танути на шкірі людини або всередині рани, забезпечуючи доставку гемостатичного агента амінокапронової кислоти. Крім того, SEM-зображення показали, що розроблені гідрогелі мають шарувату внутрішню морфологію, яка покращується завдяки кращому набуханню гідрогелів, модифікованих гуміновими кислотами, що сприяє розчиненню амінокапронової кислоти всередині гідрогелів та її подальшій швидкій доставці до місця кровотечі при накладенні гідрогелевої пов'язки.

8. Непрямим показником згортання крові є її потемніння на поверхні розроблених гемостатичних гідрогелів. Експериментально встановлено, що концентрації гумінових кислот у них не більше 5 мас. % не перешкоджають згортанню крові, спричиненому надходженням у кров амінокапронової кислоти з гідрогелів GN-ALG-GA2,5-AA та GN-ALG-GA5-AA з температурою плавлення близько 37°C, а також з гідрогелю GN-ALG-AA.

9. Результати дослідження часу згортання крові показують, що амінокапронова кислота, яка доставляється за фізіологічної температури з розроблених гідрогелів GN-ALG-AA та GN-ALG-NA2.5-AA, може скоротити час згортання крові до 180 с та 150 с відповідно, що є близьким до нижньої межі діапазону нормального часу згортання крові. Більше того, час згортання гідрогелю GN-ALG-NA5-AA є ще коротшим і становить 95 с, що підтверджує його особливо ефективну гемостатичну здатність. Таким чином, ці термочутливі біоактивні гідрогелі можуть бути використані в гемостатичних перев'язувальних матеріалах для покриття ран. Основним обмежувальним фактором для застосування розроблених термочутливих біоактивних гідрогелів є температура організму під час кровотечі, яка не повинна бути нижчою за 37°C.

РОЗДІЛ 5  
ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ЯК  
ДОБАВКИ ДО ДОРОЖНОГО НАФТОВОГО БІТУМУ

5.1 Модифікації дорожнього бітуму гуміновими кислотами

Для вивчення структури бітуму, модифікованого гуміновою кислотою, було зроблено три зразки, кожен з різною температурою розм'якшення: НАМВ–1 при 120°C, НАМВ–2 при 150°C та НАМВ–3 при 180°C. Основні фізико-механічні властивості промислового бітуму BND 70/100 і зразків НАМВ показані в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Фізико–механічні властивості BND 70/100 і НАМВ

Зразки бітуму	<i>P</i> 25, мм	<i>SP</i> , °C	<i>D</i> 25, см	<i>E</i> 25, %	Адгезія до скла, %	Адгезія до щебеню, %
BND 70/100	7,8	52,8	58,0	17,5	65	3,5
НАМВ–1	7,2	54,0	15,0	28,7	60	3,5
НАМВ–2	5,8	54,6	12,0	23,4	67	3,5
НАМВ–3	5,4	55,4	9,5	23,0	64	3,5

Результати, представлені в таблиці 5.1, показують, що зі збільшенням температури модифікації від 120°C до 180°C спостерігається зменшення *P*25 з 7,2 до 5,4 мм, що свідчить про збільшення жорсткості модифікованих зразків. Також спостерігається різке зниження при введенні гумінових кислот від 58,0 см для немодифікованого бітуму до 9,5 см для бітуму, модифікованого 2,0% при температурі 180°C. У той же час, введення гумінових кислот збільшує показники *SP* модифікованих зразків, яке поступово зростає від 52,8°C для немодифікованого зразка до 55,4°C для НАМВ–3. Позитивний ефект спостерігається також при збільшенні

показника  $E_{25}$ , який становить 28,7% для зразка НАМВ–1, порівняно з 17,5% для BND 70/100. Показники адгезії до скла та щебеню при додаванні модифікатора суттєво не змінюються, а ефект модифікації через підвищення температури також незначний. Таким чином, у результаті модифікації дорожнього бітуму гуміновими кислотами при підвищенні температури процесу підвищується термостійкість і при цьому дещо покращуються пружні властивості зразків бітуму, знижується пластичність і підвищується твердість, тобто бітум частково втрачає в'язучі властивості.

Стійкість до твердіння модифікованих зразків є характеристикою, що дозволяє комплексно охарактеризувати вплив гумінових кислот на властивості бітуму, визначені за температури 163°C методом RTFOT. Відповідні результати показані в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Фізичні та механічні властивості BND 70/100 і НАМВ після старіння RTFOT

Зразки бітуму	$SP$ після старіння RTFOT, °C	$\Delta SP$ , °C	$\Delta m$ , % мас.	$P_{25}$ після старіння RTFOT, мм	Залишкова пенетрація $n$ , %
BND 70/100	59,6	6,8	0,086	3,9	50,0
НАМВ–1	59,4	5,4	0,156	4,8	68,6
НАМВ–2	59,8	5,2	0,130	4,0	69,0
НАМВ–3	61,0	5,6	0,086	3,9	74,1

З наведених результатів видно, що додавання 2,0% гумінових кислот позитивно впливає на підвищення стійкості до старіння всіх зразків, модифікованих за різних температур. Зокрема, спостерігається уповільнення зростання  $\Delta SP$  в діапазоні від НАМВ–3 до НАМВ–1. Так, для зразка НАМВ–1, модифікованого при 120 °C,  $SP$  після RTFOT збільшується на 5,4°C, а для НАМВ–3 (модифікованого при 180°C)  $SP$  після RTFOT збільшується на 5,6°C. Ці показники нижчі від значення  $SP$  вихідного бітуму, для якого  $\Delta SP$

становить  $6,8^{\circ}\text{C}$ , тому можна стверджувати, що модифіковані зразки мають вищу термостійкість, ніж вихідний бітум.

Втрата маси зразків незначно збільшується, а також спостерігається значне збільшення залишкової пенетрації, яка збільшується при підвищенні температури модифікації від 68,6% для НАМВ-1 до 74,1% для НАМВ-3. Для окисленого бітуму величина залишкової пенетрації становить 50%, тобто під час нагрівання твердість цього зразка значно зростає, а для модифікованих зразків їх твердість зростає не так швидко. Збільшення залишкового проникнення разом із зменшенням зростання  $SP$  після старіння RTFOT вказує на те, що модифіковані зразки мають кращу стійкість до старіння, ніж вихідний окислений бітум.

Аналіз вихідних показників, а також результатів, отриманих після технологічних старіння, доводить, що найбільш оптимальна температура модифікації  $120^{\circ}\text{C}$ , що підтверджується вихідними значеннями  $P25$ , які є найвищими для зразка НАМВ-1 і є 7,2 мм у порівнянні зі зразками НАМВ-2 і НАМВ-3. Крім того, для зразка НАМВ-1 найкращими є значення  $D25$  та  $E25$  (таблиця 5.1). Значення залишкової пенетрації та  $SP$  після RTFOT істотно не відрізняються для індикаторів НАМВ-1 та НАМВ-2, тоді як з технологічної точки зору доцільніше модифікувати при нижчих температурах. За таких умов, крім позитивного впливу гумінових кислот на фізико-механічні характеристики бітуму, знижуються витрати енергії.

Результати, отримані в цій роботі, корелюють з результатами, отриманими іншими авторами [78, 79]. Пенсіні та ін. [78] досліджували, як гумінові кислоти впливають на стабільність емульсії толуол/вода, коли бітум міститься в суміші. Тестування показало, що емульсії були нестабільними, коли бітум або ГК вводилися окремо, але вони були стабільними, коли обидві речовини були присутні в суміші одночасно. Відповідно до експериментів, проведених за допомогою методу осцилюючого бар'єру з використанням жолоба Ленгмюра та реометра міжфазного зсуву, синергетична взаємодія між ГК та бітумом створювала міжфазні плівки з

високими модулями в'язкопружності при стиску та зсуві, які були використані для пояснення стабільності змішаного ГК /бітумна система. При рН 3, 5,5 і 10 вимірювали жорсткість на зсув ГК і бітумних плівок і встановили, що існує помітна залежність від рН.

При рН = 3, де електростатичне відштовхування між ГК і бітумом було, ймовірно, менш інтенсивним, ніж при рН 5,5 і 10, в'язкопружні модулі зсуву були максимальними. Як спостерігали *in situ* за допомогою кутової мікроскопії Брюстера на межі розділу толуол-вода, ГК не лише змінив жорсткість бітумних покриттів, але й їх форму [78].

Згідно з результатами вимірювання контактного кута на свіжому та окисленому зразках бітуму, бітум ставав більш гідрофільним із підвищенням рН [79]. Встановлено, що навіть якщо в процесі штучного окислення в бітумі утворилася лише невелика кількість гумінових кислот, гідрофобність бітуму значно зменшилася. Також було оцінено вплив додаткових гумінових кислот на змочуваність бітуму. При рН = 3 було визначено, що присутність гумінових кислот значно зменшує контактний кут бітуму; однак при рН 7 і 10 вплив гумінових кислот був незначним. У порівнянні з впливом штучного окислення бітуму, вплив гумінових кислот на змочуваність бітуму при рН 7 був мінімальним. Таким чином, ми встановили, що гумінові кислоти, якщо вони присутні у внутрішній або поверхневій структурі бітуму, викликають його гідрофільність. Однак, коли вони вводяться у вигляді вільних хімікатів, вони мають незначний вплив, особливо в умовах нейтрального та лужного рН, що також свідчить про незначну адсорбцію гумінової кислоти з розчину на бітум.

## 5.2 Висновки за розділом 5

1. Гумінові кислоти, завдяки реакційноздатним фенольним та карбоксильним функціональним групам, добре змінюють властивості нафтових бітумів.

2. При підвищенні температури процесу модифікування підвищується термостійкість і поліпшуються пружні властивості зразків бітуму, при цьому знижується пластичність і підвищується твердість, тобто бітум частково втрачає зв'язувальні властивості.

3. Додавання гумінових кислот у кількості 2,0% дає змогу значно підвищити стійкість зразків бітуму до технологічного старіння порівняно з вихідним в'язучим, зокрема, суттєво підвищується залишкова пенетрація для всіх модифікованих зразків, а температура розм'якшення не так швидко збільшуються після технологічного старіння за методом RTFOT.

4. Температура процесу модифікації 120°C виправдана з технологічної точки зору, оскільки при змішуванні бітуму з гуміновими кислотами зменшуються втрати летких компонентів при взаємодії компонентів суміші.

## ВИСНОВКИ

1. В дисертаційній роботі вирішене важливе науково-практичне завдання, яке характеризується науковою новизною і має практичне значення, а саме – розвиток наукових основ і методів отримання та ефективного використання гумінових кислот і толуольного екстракту з бурого вугілля, а також на створення і дослідження біоактивних полімерних матеріалів (гідрогелів, біоплівок) і модифікованих дорожніх бітумних композицій із застосуванням цих речовин.

2. Встановлено залежність виходу, елементного складу та структурних характеристик гумінових кислот і толуольного екстракту від варіацій послідовності їх вилучення з бурого вугілля України. Вилучення гумінових кислот до екстракції толуолом дозволяє отримати фракції з вищою ароматичністю (до 60,3%), ступенем асоціації (2,0) та зниженим вмістом водню, що свідчить про наявність стабільних, агрегованих макромолекулярних структур. При екстрагуванні толуолу перед лужною обробкою спостерігалось зменшення вмісту ароматичних фрагментів до 54,1%, зростання водневого індексу до 1,57 та зниження асоціативності молекул до 1,2. Ці результати доповнюють уявлення про структуру вуглецевмісних фракцій бурого вугілля і дозволяють на молекулярному рівні регулювати параметри кінцевих продуктів залежно від потреб.

3. Вперше встановлено залежність між ступенем метаморфізму вугілля та властивостями гумінових кислот, які використовуються для модифікації полімерних гідрогелів на основі полівінілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози. Доведено, що вміст кисню та вуглецю у вихідному вугіллі суттєво впливає на структуру та дисперсність гумінових кислот, що, у свою чергу, визначає їх ефективність у процесах структуроутворення полімерних систем.

4. Вперше встановлено, що модифікація гідрогелів (желатин-альгінатних та ГПМЦ-альгінатних) гуміновими кислотами підвищує ступінь

набухання з 19,82% до 36,23% та покращує волого-ліпідний баланс шкіри (вологість зростає з 58–60 % до 64–66%, ліпідний вміст ~ з 52–54 % до 58–60%). Доведено, що гідрогелі з 5% ГК мають оптимальну температуру гелі-соль переходу ( $\sim 37^{\circ}\text{C}$ ) та здатність до швидкого гемостазу (час згортання крові  $\sim 95$  с).

5. Встановлено, що модифікація дорожнього бітуму BND 70/100 гуміновими кислотами при температурі  $120\text{--}180^{\circ}\text{C}$  призводить до покращення його термостійкості та пружних властивостей, зменшення пластичності та збільшення твердості. Найбільш оптимальною температурою модифікації визначено  $120^{\circ}\text{C}$ , оскільки саме за цих умов досягається найкраще поєднання фізико-механічних характеристик (найвищі значення  $P_{25}$ ,  $D_{25}$  та  $E_{25}$ ) та стійкості до старіння (зменшення  $\Delta SP$  та збільшення залишкової пенетрації після RTFOT). Це вказує на синергетичний ефект взаємодії гумінових кислот з бітумом при нижчих температурах, що раніше не було детально досліджено.

6. Оптимізовано процес вилучення органічних компонентів бурого вугілля, що дозволило забезпечити високий вихід цільових продуктів  $\sim$  до 51,7% для гумінових кислот та до 14,86% для толуольного екстракту, а також необхідну їх якість. Це дозволяє адаптувати процес до потреб конкретних галузей (медицини, дорожнього будівництва або екотехнологій) із врахуванням структурних та енергетичних характеристик вихідної сировини.

7. Розроблено технології отримання біоплівок та гідрогелів з модифікованими властивостями, які можуть бути використані у косметичній промисловості для створення патчів від зморшок. Оптимізовано параметри введення гумінових кислот до складу полімерних розчинів, що дозволяє контролювати їх в'язкість та провідність для подальшого застосування у виробництві біодеградабельних матеріалів.

8. Результати дослідження можуть бути використані для розробки ефективних модифікованих бітумних матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями, зокрема підвищеною термостійкістю та

стійкістю до старіння. Запропонований режим модифікації при 120°C дозволяє знизити енерговитрати на виробництво, що є економічно вигідним для дорожньої галузі. Це сприяє створенню довговічних покриттів, зменшенню частки руйнувань та зниженню витрат на ремонтні роботи.

9. Основні теоретичні положення та результати експериментальних досліджень, викладені в дисертації, використовуються у виробничій діяльності в ДЕРЖАВНОМУ ПІДПРИЄМСТВІ «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)» та в навчальному процесі на кафедрі технологій переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lebedev V., Miroshnichenko D., Zhang, X., Pyshyev, S.; Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Pet. Coal* 2021, 63, PP. 646–654.
2. Gao H., Wen Z., Jin L., Xiong X., Zhu Y. Gasification Characteristics of High Moisture Content Lignite under CO<sub>2</sub> and Auto-Generated Steam Atmosphere in a Moving Bed Tubular Reactor. *Energies* 2022, 15, P. 6751.
3. Kac̣ur J., Laciak M., Durdán M., Flegner P. Investigation of underground coal gasification in laboratory conditions: A review of recent research. *Energies* 2023, 16, P. 6250.
4. Vamvuka D., Tsagris G., Loulashi C. Co-Gasification Performance of Low-Quality Lignite with Woody Wastes Using Greenhouse Gas CO<sub>2</sub>–A TG–MS Study. *Sustainability* 2023, 15, P. 9818.
5. Miroshnichenko D., Pyshyev S., Lebedev V., Bilets D. Deposits and Quality Indicators of Brown Coal in Ukraine. *Nauk. Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu* 2022, 3, PP. 5–10.
6. Zisopoulos G., Detsios N., Atsonios K., Nikolopoulos N., Grammelis P. Process Analysis and Design Considerations of a Low Carbon Methanol Synthesis Plant from Lignite/Waste Gasification. *Fuels* 2022, 3, PP. 245–274.
7. Sarlaki E., Paghaleh A.S., Kianmehr M.H., Vakilian K.A. Valorization of lignite wastes into humic acids: Process optimization, energy efficiency and structural features analysis. *Renew. Energy* 2021, 163, PP. 105–122.
8. [Zakon.rada.gov.ua](https://zakon.rada.gov.ua). Available online: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/373-2023-%D1%80#n6> (accessed on 3 September 2023).
9. Zinkevych A. Development of Humic Acid Extraction Technology from Peat and Brown Coal. *Bull. Natl. Univ. Water Environ. Eng.* 2016, 1,

PP. 108–111.

10. Petrova Z., Paziuk V., Petrov A. Technology for Obtaining Humic Substances From Peat. *Eng. Energy Transp. AIC* 2020, 4, PP. 55–60.

11. Motta F., Santana M. Production of humic acids from oil palm empty fruit bunch by submerged fermentation with *Trichoderma viride*: Cellulosic substrates and nitrogen sources. *Biotechnol. Prog.* 2013, 29, PP. 631–637.

12. Sławińska D., Rolewski P., Sławiński J. Synthesis and properties of model humic substances derived from gallic acid. *Int. Agrophys.* 2007, 21, PP. 199–208.

13. de Melo B., Motta F., Santana M. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater. Sci. Eng. C* 2016, 62, PP. 967–974.

14. Donchenko M., Grynshyn O., Demchuk Y., Topilnytskyi P., Turba Y. Influence of Potassium Humate on the Technological Aging Processes of Oxidized Petroleum Bitumen. *Chem. Chem. Technol.* 2023, 17, PP. 681–687.

15. Sposito G. Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters. *Crit. Rev. Environ. Control.* 1986, 16, PP. 193–229.

16. Perdue E.M. Acidic functional groups of humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*; John Wiley and Sons: New York, NY, USA, 1985; PP. 493–526.

17. Faisal A., Abdul-Kareem M., Kareem Mohammed A., Naushad M., Ghfar A., Ahamad T. Humic acid coated sand as a novel sorbent in permeable reactive barrier for environmental remediation of groundwater polluted with copper and cadmium ions. *J. Water Process. Eng.* 2020, 36, P. 101373.

18. Esfandiar N., Suri R., McKenzie E. Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents; Effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH. *J. Hazard. Mater.* 2022, 423, P. 126938.

19. Tiwari J., Ramanathan A., Baudh K., Korstad J. Humic substances:

Structure, function and benefits for agroecosystems—A review. *Pedosphere* 2023, 33, PP. 237–249.

20. Zhang Z., Kang N., Zhou J., Li X., He L., Sui H. Novel synthesis of choline-based amino acid ionic liquids and their applications for separating asphalt from carbonate rocks. *Nanomaterials* 2019, 9, P. 504.

21. Chen X-J, Lei Z-Y, Liu P et al. An aminocaproic acid-grafted chitosan derivative with superior antibacterial and hemostatic properties for the prevention of secondary bleeding. *Carbohydrate Polymers* 2023; 316: 120988–11.

22. Fatimi A. Cellulose-Based Hydrogels: Patent Analysis. *Journal of Research Updates in Polymer Science* 2022; 11. PP. 16–24.

23. Karim MM, Lasker T et al. Low-Cost Production of Chitosan Biopolymer from Seafood Waste: Extraction and Physiochemical Characterization. *Journal of Research Updates in Polymer Science* 2024; 13. PP. 17–26.

24. Du Y, Li L, Peng H et al. A spray-filming self-healing hydrogel fabricated from modified sodium alginate and gelatin as a bacterial barrier. *Macromol. Biosci.* 2020; 20: 1900303–11.

25. Xi G, Liu W, Chen M et al. Polysaccharide-based lotus seedpod surface-like porous microsphere with precise and controllable micromorphology for ultrarapid hemostasis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019; 11. PP. 46558–46571.

26. Venezia V, Avallone PR, Vitiello G et al. Adding humic acids to gelatin hydrogels: a way to tune gelation. *Biomacromolecule* 2022; 23(1): PP. 443–453.

27. Lebedev V, Miroshnichenko D, Tykhomyrova T et al. Design and research of environmentally friendly polymeric materials modified by derivatives of coal. *Petroleum and Coal* 2023; 65(2). PP. 334–340.

28. Lebedev V, Miroshnichenko D, Vytrykush N et al. Novel biodegradable polymers modified by humic acids. *Materials Chemistry and Physics* 2024; 313 128778.

29. Lebedeva KO, Cherkashina AM, Tykhomyrova TS et al. Design and researching of biologically active polymeric hydrogel transdermal materials modified by humic acid. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 2023; 1254(1): 012009.

30. Lebedeva K, Cherkashina A, Voronkin A et al. Design and researching smart biologically active polymeric hydrogel transdermal nanomaterial's. 2023 IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek) 2023: PP. 1–5.

31. Lebedeva K, Cherkashina A, Masikevych YG et al. Modeling of Smart Bio-Medical Active Polymeric Hydrogel Transdermal Materials. *Journal of Engineering Sciences* 2024; 11(1): C1 – C7.

32. Miroshnichenko D, Lebedeva K, Cherkashina A et al. Study of hybrid modification with humic acids of environmentally safe biodegradable hydrogel films based on hydroxypropyl methylcellulose. *C- Journal of carbon research* 2022; 8. PP. 71–10.

33. Klochko NP, Barbash VA, Petrushenko SI et al. Thermoelectric textile devices with thin films of nanocellulose and copper iodide. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2021; 32. PP. 23246–23265.

34. Perkasa DP, Erizal E, Purwanti T et al. Characterization of semi-interpenetrated network alginate/gelatin wound dressing crosslinked at sol phase. *Indonesian Journal of Chemistry* 2018; 18(2). PP. 367–375.

35. Venezia V., Verrillo M., Avallone P.R., Silvestri B., Cangemi S., Pasquino R., Grizzuti N., Spaccini R., Luciani G., Waste to wealth approach: improved antimicrobial properties in bioactive hydrogels through humic substance–gelatin chemical conjugation, *Biomacromolecules* 24 (6) (2023). PP. 2691–2705.

36. X.Deng, Y. Huang, A. Song, B. Liu, Z. Yin, Y. Wu, Y. Lin, M. Wang, X. Li, H. Cao. Gel polymer electrolyte with high performances based on biodegradable polymer polyvinyl alcohol composite lignocelluloses, *Mater. Chem. Phys.* 229 (2019). PP. 232–241.

37. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Z., Pyshyev S., Savchenko D., Technological properties of polymers obtained from humic acids of Ukrainian lignite, *Petr. and Coal.* 63 (3) (2021). PP. 646–654.

38. Lebedev V, Kryvobok R, Cherkashina A, Bliznyuk A, Lisachuk G, Tykhomyrova T. Design and Research Polymer Composites For Absorption Of

Electromagnetic Radiation. Proceedings of the 2022 IEEE 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), 2022. PP. 1–4.

39. Percasa DP, Erizal E, Purwanti T, et al. Characterization of semi-interpenetrated network alginate/gelatin wound dressing crosslinked at sol phase. *Indonesian Journal of Chemistry* 2018; 18(2). PP. 367–375. DOI:10.22146/ijc.25710

40. Du Y, Li L, Peng H et al. A spray-filming self-healing hydrogel fabricated from modified sodium alginate and gelatin as a bacterial barrier. *Macromol Biosci* 2020; 20: 1900303-11. DOI:10.1002/mabi.201900303.

41. Lebedev V, Lebedeva K, Cherkashina A et al. Hemostatic Gelatin–Alginate Hydrogels Modified with Humic Acids and Impregnated with Aminocaproic Acid. *Journal of Research Updates in Polymer Science* 2024, 13. PP. 34–44. DOI:10.6000/1929-5995.2024.13.05.

42. Miroshnichenko D, Lebedev V, Lebedeva K et al. Thermosensitive and Wound-Healing Gelatin-Alginate Biopolymer Hydrogels Modified with Humic Acids. *Journal of Renewable Materials* 2024; 12(10). DOI:10.32604/jrm.2024.054769

43. Wilson JM, Bower LK, Fackler JC, et al. Aminocaproic acid decreases the incidence of intracranial hemorrhage and other hemorrhagic complications of ECMO. *Journal of Pediatric Surgery* 1993; 28(4). PP. 536–540.

44. Zeigler ZR. Effects of epsilon aminocaproic acid on primary hemostasis. *Haemostasis* 1991; 21(5). PP. 313–320.

45. Heidmann P, Tornquist SJ, Qu A, et al. Laboratory measures of hemostasis and fibrinolysis after intravenous administration of aminocaproic acid in clinically normal horses and ponies. *AJVR* 2005; 66(2): 313–318.

46. Palta S, Saroa R, Palta A. Overview of the coagulation system. *Indian J Anaesth.* 2014; 58(5). PP. 515–523.

47. Nilsen-Nygaard J., Noriega Fernández E., Radusin T., Rotabakk B.T., Sarfaz J., Sharmin N., Sivertsvik M., Sone I., Petersen M.K. Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: Impact on food quality and

effect of innovative processing technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2021. Vol. 20 (2). PP. 1333–1380.

48. Anukiruthika T., Sethupathy P., Wilson A., Kashampur K., Moses J.A., Anandharamakrishnan C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2020. Vol. 19 (3). PP. 1156–1186.

49. Marcos B., Aymerich T., Monfort J. M., Garriga M.. Use of antimicrobial biodegradable packaging to control *Listeria monocytogenes* during storage of cooked ham. *International Journal of Food Microbiology*. 2007. Vol. 120 (1–2). PP. 152–158.

50. Debiagi F., Kobayashi R.K.T., Nakazato G., Panagio L.A., Mali S. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oil. *Industrial Crops and Products*. 2014. Vol. 52. PP. 664–670.

51. Falguera V., Quintero J.P., Jimenez A., Munoz J.A., Ibarz A. Edible films and coatings: structures, active function and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*. 2011. Vol. 22 (6). PP. 292–303.

52. Brandelero R.P.H., Brandelero E.M., de Almeida F.M. Biodegradable films of starch/PVOH/alginate in packaging systems for minimally processed lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Ciencia e Agrotecnologia*. 2016. Vol. 40 (5). PP. 510–521.

53. Gómez-Aldapa C.A., Velazquez G., Gutierrez M.C., Rangel V.E., Castro-Rosas J., Loredó R.Y.A. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 239. 122027.

54. Brydson J.A. *Plastics Materials*, 7th ed.; Butterworth-Heinemann, 1999. PP. 386–397.

55. Nurbabayeva Zh.N. Study of biodegradable properties of new film materials based on polyvinyl alcohol. Scientific community of students of the XXI century. *NATURAL SCIENCES: Sat. Art. by mat. XXXVII int. stud. scientific–practical conf. No. 1* (36).

56. Methods for Determining the Yield of Humic Acids. IPK Publishing House of Standards 1996.

57. Wang F., Qin X., Zou G., Xu L., Wang W. Optimal Decision Making for Polymer-Modified Bitumen Mixture Based on Fuzzy Comprehensive Evaluation. *Appl. Sci.* 2023. 13. P. 9756.

58. Çolak M.A., Zorlu E., Çodur M.Y., Bas F.I., Yalçın Ö., Kuskapan E. Investigation of Physical and Chemical Properties of Bitumen Modified with Waste Vegetable Oil and Waste Agricultural Ash for Use in Flexible Pavements. *Coatings* 2023. 13. P. 1866.

59. Owaid K.A., Ghazal R.Y., Abdelzaher M.A. Study of the Effect of Modification of Asphalt on the Rheological Properties Employing Microwave Radiation – An Aging Study. *Recycling* 2023. 8. P. 65.

60. Gao B., Zhao Y., Zhao Z. Characteristics of Polyurethane/Waste Rubber Powder Composite Modifier and Its Effect on the Performance of Asphalt Mixture. *Sustainability* 2023. 15. P. 12703.

61. ДСТУ ISO 1928:2006. Паливо тверде мінеральне. Визначення теплоти згоряння за допомогою калориметра і розрахунок теплоти згоряння.

62. EN 1426:2015. Bitumen and Bituminous Binders. Determination of Needle Penetration. iTeh: Newark, NJ, USA, 2015.

63. EN 1427:2015. Bitumen and Bituminous Binders. Determination of the Softening Point. Ring and Ball Method. iTeh: Newark, NJ, USA, 2015.

64. EN 13398:2018; Bitumen and Bituminous Binders. Determination of the Elasticity. iTeh: Newark, NJ, USA, 2019.

65. Gunka V., Demchuk Y., Sidun I., Miroshnichenko, D., Nyakuma B.B., Pyshyev, S. Application of phenol-cresol-formaldehyde resin as an adhesion promoter for bitumen and asphalt concrete. *Road Mater. Pavement Des.* 2021, 22, PP. 2906–2918.

66. Bilema M., Yuen C.W., Alharthai M., Al-Saffar Z.H., Al-Sabaei A., Yusoff N.I.M. A Review of Rubberised Asphalt for Flexible Pavement

Applications: Production, Content, Performance, Motivations and Future Directions. *Sustainability* 2023, 15, P. 14481.

67. ДСТУ 9169:2021. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом.

68. ДСТУ 8787:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем.

69. EN 12607-1:2014; Bitumen and Bituminous Binders. Determination of the Resistance to Hardening under Influence of Heat and Air RTFOT Method. iTeh: Newark, NJ, USA, 2014.

70. Lebedeva K, Cherkashina A, Masikevych YG et al. Modeling of Smart Bio-Medical Active Polymeric Hydrogel Transdermal Materials. *Journal of Engineering Sciences* 2024; 11(1): C1 – C7.

71. Miroshnichenko D, Lebedeva K, Cherkashina A et al. Study of hybrid modification with humic acids of environmentally safe biodegradable hydrogel films based on hydroxypropyl methylcellulose. *C- Journal of carbon research* 2022; 8. PP. 71–10.

72. Miroshnichenko D, Lebedev V, Lebedeva K et al. Thermosensitive and Wound-Healing Gelatin-Alginate Biopolymer Hydrogels Modified with Humic Acids. *Journal of Renewable Materials* 2024; 12(10) DOI:10.32604/jrm.2024.054769

73. Lan G, Lu B, Wang T, et al. Chitosan/gelatin composite sponge is an absorbable surgical hemostatic agent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2015; 136. PP. 1026–1034.

74. BJ Bain, I Bates, MA. Laffan. Dacie and Lewis Practical Haematology. Twelfth Edition. 2017 Elsevier Ltd.

75. ДСТУ ГОСТ 3652–69. Кислота лимонна, моногідрат і безводна. Технічні умови.

76. Yagovkin A.K., Mironova Yu.V., Mironov A.V. Development of ideas about the molecular organization of complex organic systems of humic acids. *Bulletin of Ugra State University*. 2009. Vol. 3 (3). PP.80–60.

77. Tsegelyk G.G. *Fundamentals of econometrics*. Ivan Franko Lviv National University, 2011. 134 p.

78. Pensini E., Tchoukov P., Yang F., Xu Z. Effect of humic acids on bitumen films at the oil-water interface and on emulsion stability: Potential implications for groundwater remediation. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2018, 544. PP. 53–59.

79. Gutierrez L., Pawlik M. Influence of humic acids on oil sand processing. Part I: Detection and quantification of humic acids in oil sand ores and their effect on bitumen wettability. *Int. J. Miner. Process.* 2014, 126. PP. 117–125.

80. Lebedev V, Lebedeva K, Cherkashina A et al. Hemostatic Gelatin-Alginate Hydrogels Modified with Humic Acids and Impregnated with Aminocaproic Acid. *Journal of Research Updates in Polymer Science* 2024, 13. PP. 34–44. DOI:10.6000/1929-5995.2024.13.05.

81. Miroshnichenko D, Lebedev V, Lebedeva K et al. Thermosensitive and Wound-Healing Gelatin-Alginate Biopolymer Hydrogels Modified with Humic Acids. *Journal of Renewable Materials* 2024; 12(10) DOI:10.32604/jrm.2024.054769

Наукове видання

ЛИСЕНКО Людмила Анатоліївна  
МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович  
БОГОЯВЛЕНСЬКА Олена Володимирівна  
ЧЕРКАШИНА Ганна Миколаївна

**НАУКОВІ ОСНОВИ ВИКОРИСТАННЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ  
З БУРОГО ВУГІЛЛЯ УКРАЇНИ**

Відповідальний за випуск Лисенко Л.А.

В авторській редакції

---

Видавничий центр НТУ «ХП». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.  
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

---

Електронне видання