ZESZYTY PROBLEMOWE POSTĘPÓW NAUK ROLNICZYCH 1994, z. 407, 7-13

WYBRANE CHEMICZNE, FIZYKOCHEMICZNE I FIZYCZNE WŁASNOŚCI SORBENTA POLIAMIDOWEGO POD KĄTEM JEGO ZASTOSOWANIA W ROLNICTWIE

J. Gliński[1], *M. Hajnos*[1], *Z. Sokołowska*[1], *T. Wolski*[2]

[1]Instytut Agrofizyki PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-236 Lublin
[2]Zakład Farmakognozji, Akademia Medyczna, ul. Peowiaków 12, 20-007 Lublin

S y n o p s i s. Przeprowadzono badania nad określeniem własności, głównie fizykochemicznych, sorbenta poliamidowego (PA) pod kątem możliwości zastosowania go w rolnictwie. Wykonano także wstępne próby z użyciem PA do zmiany własności gleby piaszczystej i gliniastej.

Na podstawie przeprowadzonych badań i pomiarów stwierdzono, iż sorbent poliamidowy jest materiałem słaboporowatym, o odczynie prawie obojętnym. Ze względu na wielkość powierzchni właściwej i pojemności monowarstwy zaadsorbowanej pary wodnej można go umieścić w szeregu pomiędzy pęczniejącymi minerałami ilastymi, a kaolinem i większością gleb mineralnych. Dodatni ładunek powierzchniowy sorbenta sprawia, że sorbuje aniony, a więc może być materiałem zatrzymującym w glebie aniony. Dotyczyłoby to głównie anionów azotanowych, a zatem lepszego wykorzystania nawozów i ochrony wód przed zanieczyszczeniem. Duża pojemność wodna sobenta PA oraz spora wartość punktu więdnięcia roślin sugeruje zastosowanie go do zmiany własności wodnych gleb.

Wstępne badania nad zachowaniem się sorbenta w glebie wskazują na brak wpływu jego obecności na odczyn i własności jonowymienne badanej gleby. Sorbent PA nie ma też wpływu na wielkość powierzchni właściwej gleb.

S ł o w a k l u c z o w e: sorbent PA, własności chemiczne, fizykochemiczne i fizyczne

WSTĘP

Ochrona środowiska naturalnego przed zanieczyszczeniem powoduje konieczność utylizacji i zagospodarowania różnego rodzaju odpadów przemysłowych i komunalnych. Jedną z dróg jest zastosowanie ich w rolnictwie, w charakterze środków poprawiających strukturę i właściwości gleb lub też jako niekonwencjonalnych nawozów [5,8,11,16,17].

W procesie produkcyjnym zakładów przemysłu dziewiarskiego oraz w zakładach produkujących przędzę i tkaniny powstają w dużych ilościach odpady poliamidowe i poliamidowo-wiskozowe. W ostatnim czasie opracowano metody chemicznej przeróbki tych odpadów na produkty, które mogą mieć zastosowanie jako wypełniacze i sorbenty w różnych dziedzinach, a zwłaszcza w chromatografii [5,17,18]. Podejmowano też próby użycia tego typu odpadów w rolnictwie, głównie jako substancji zmieniających własności fazy stałej gleb [5,7,16,17] lub jako źródło węgla i azotu dla bakteri glebowych i roślin [6,7,15,16]. Próby te nie obejmowały jednak badań własności samego sorbenta poliamidowego. Znajomość dokładnej charakterystyki sorbenta, głównie chemicznej i fizykochemicznej, pozwoliłaby na bardziej precyzyjne i docelowe wykorzystanie go w różnych dziedzinach.

Celem niniejszej pracy było przebadanie własności sorbenta poliamidowego pod kątem możliwości jego praktycznego zastosowania w rolnictwie.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań był sorbent poliamidowy (PA) o granulacji 0.1, 0.1-0.2 i 0.2-0.4 mm [18,19]. Pomiary przeprowadzono głównie na materiale o granulacji 0.1-0.2 mm, ponieważ właśnie ten sorbent wykorzystywano w późniejszych

doświadczeniach z glebą. Celem scharakteryzowania go wykonano następujące analizy i pomiary: skład elementarny metodą spalania, pH w wodzie i w 1N KCl według standardu zalecanego przez PTG, powierzchnię właściwą metodą adsorpcji pary wodnej [3], porowatość za pomocą porozymetru rtęciowego firmy Carlo Erba [3], pojemność wymienną metodą miareczkowania do stałego pH i przy pH=8.2 [10,14], punkt ładunku zerowego powierzchni sorbenta metodą miareczkowania potencjometrycznego [20], izotermy adsorpcji pary wodnej i jonu chlorkowego. Jony chlorkowe oznaczano za pomocą chlorkowej elektrody selektywnej. Krzywe retencji wody otrzymano metodą kaolinowych płyt ssących i w komorach wysokociśnieniowych.

Drugim etapem badań było przeprowadzenie wstępnych prób wyznaczenia niektórych fizykochemicznych własności gleb po dodaniu do nich sorbenta poliamidowego. Do badań użyto gleby piaszczystej i gliniastej, do których dodano sorbent PA o granulacji <1mm w dawce 1, 2, 3, 4 i 5 % wagowych. Charakterystykę badanych gleb zamieszczono w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych gleb

Gleba	Głębokość (cm)	% zawartość frakcji mechanicznych o średnicy (mm)						Pow. wł. (m^2/g)	C org. (%)
		1-0.1	0.1-0.05	0.05-0.02	0.02-0.005	0.005-0.002	<0.002		
Gliniasta	0-20	17	6	20	15	6	36	67.8	1.38
Piaszczysta	0-20	69	11	11	5	2	2	11.1	0.13

Wcześniejsze badania [17,18] wykazały, że sorbent poliamidowy otrzymany z odpadów PA-6 posiada grupy amidowe, aminowe, iminowe i karboksylowe. Chemiczna analiza elementarna (spalanie) wykazała, że składa się on z 64.51 % C, 11.26 % N, 10.43 % H i 13.80 % O.

W Tabeli 2, 3 i 4 zamieszczono niektóre wybrane własności sorbenta poliamidowego. Jak wynika z danych zamieszczonych w Tabelach, PA posiada powierzchnię właściwą w granicach 60-70 m^2/g, małą porowatość ogólną i średni promień porów, co świadczyłoby o słaboporowatej strukturze.

Także jego kationowa pojemność sorpcyjna i suma kationów zasadowych jest mała. Różnica pomiędzy PWK otrzymaną metodą miareczkowania do pH=2 i sumą kationów wymiennych otrzymaną przy pH=8.2 można wyjaśnić chemicznym roztwarzaniem się sorbenta w silnie kwaśnym środowisku.

Aby określić własności elektrochemiczne powierzchi sorbenta poliamidowego przeprowadzono miareczkowanie potencjometryczne. Na Rys. 1 przedstawiono krzywe miareczkowania sorbenta poliamidowego kwasem i zasadą,

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

W przemyśle poliamidy otrzymuje się przez polikondensację aminokwasów i dwuamin z kwasami dwuzasadowymi lub przez polimeryzację laktanów. Są to polimery o ogólnym wzorze chemicznym

$$[-(CH_2)_n-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-(CH_2)_m-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-]_x$$

charakteryzujące się wysoce uporządkowaną strukturą, pozbawione dłuższych podstawników bocznych i posiadające w około 95 % budowę krystaliczną [2].

a na Rys. 2 gęstość ładunku na jego powierzchni. Jak wynika z rysunków i Tabeli 3 sorbent ma punkt ładunku zerowego (PZC) przy pH ok. 8, jego powierzchnia ma ładunek dodatni, a maksymalna gęstość ładunku powierzchniowego wynosi prawie 0.15 C/m^2. Pozwala to na stwierdzenie, że badany sorbent wykazuje powinowactwo do anionów. Zdolność sorbowania anionów może być wykorzystana w praktyce. Dodany do gleby sorbent poliamidowy może być materiałem zatrzmującym w niej jony azotanowe, a więc może przyczyniać się do lepszego wykorzystania nawozów azotowych jak również do zmniejszenia zanieczyszczenia

Tabela 2. Jonowymienne własności sorbenta poliamidowego

Granulacja (mm)	pH		PWK* (meq/100 g)	Kationy wymienne (meq/100 g)				Suma kationów (meq/100 g)
	H_2O	1 N KCl		K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	
<0.1	7.02	8.23	25.00	-	0.18	0.18	0.02	0.38
0.1-0.2	5.98	7.60	28.05	-	0.19	0.21	0.03	0.43
0.2-0.4	5.11	6.02	28.53	-	0.23	0.23	0.03	0.49

*metoda miareczkowania do pH=2.

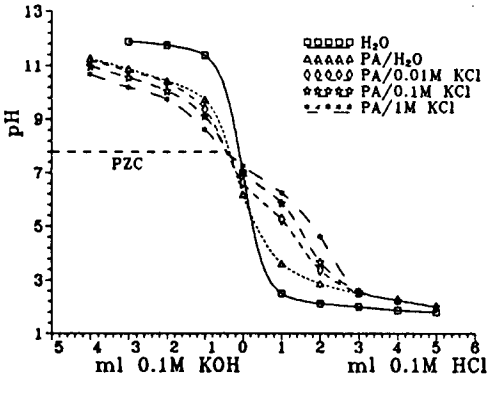
Tabela 3. Współczynniki równania BET, powierzchnia właściwa oraz niektóre parametry elektrochemiczne powierzchni sorbenta poliamidowego

Granulacja (mm)	$S(H_2O)$ (m^2/g)	Pojemność monowarstwy (g/g)	Stała C	PZC	Gęstość ładunku (C/m^2)
<0.1	68.67	19.44	16.94	7.8	0.150
0.1-0.2	64.04	18.03	14.72	7.9	0.146
0.2-0.4	70.40	19.86	14.08	n.o.	n.o.

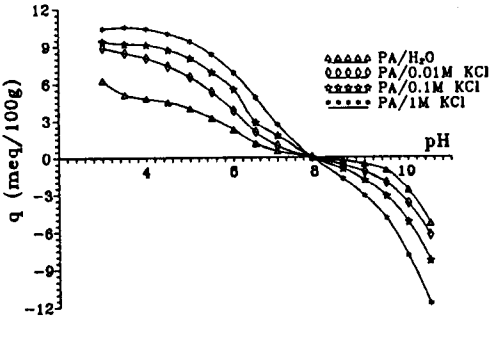
Tabela 4. Niektóre fizyczne własności sorbenta poliamidowego

Granulacja (mm)	Całkowita obj. porów* (mm^3/g)	Pole powierzchni porów* (m^2/g)	Średni promień porów* (nm)	Gęstość obj. (g/cm^3)
<0.1	1188.46	22.27	125.80	0.23
0.1-0.2	1873.58	28.30	137.21	n.o.
0.2-0.4	n.o.	n.o.	n.o.	n.o

* - z pomiarów porozymetrii rtęciowej dla modelu cylindrycznego porów; n.o. - nie oznaczono.



Rys. 1. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego sorbenta PA.



Rys. 2. Wielkość ładunku powierzchniowego sorbenta PA w zależności od pH.

wód azotanami. Przeprowadzone pomiary adsorpcyjne potwierdzają powyższą hipotezę.

Rysunek 3 przedstawia izotermę adsorpcji anionu chlorkowego. Jak widać jon chlorkowy ulega adsorpcji na powierzchni PA, a adsorpcja jest duża.

Rysunek 4 przedstawia izotermy adsorpcji i desorpcji pary wodnej na powierzchni PA. Adsorpcja pary wodnej na badanym sorbencie mieści się w granicach od 200 do 220 mg H_2O/g PA przy najwyższej prężności pary wodnej. Jednak z praktycznego punktu widzenia zakres ten obniża się do ok. 100 mg/g. Liczona z równania BET pojemność monowarstwy wynosi średnio dla wszystkich badanych sorbentów około 19.2 mg/g. Porównanie obu tych wielkości oraz wielkości powierzchni właściwej sorbenta PA (Tabela 3) z takimi samymi parametrami otrzymanymi dla gleb mineralnych i niektórych minerałów ilastych pozwala na umieszczenie sorbenta PA w szeregu pomiędzy minerałami pęczniejącymi a kaolinitem, illitem i glebami mineralnymi [12].

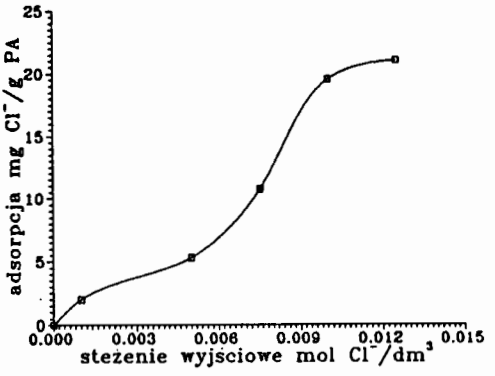
Wzajemne oddziaływania pomiędzy powierzchnią PA a parą wodną są słabe. Świadczy o tym niska wartość stałej C otrzymana z równania BET (Tabela 3). Jak wiadomo stała ta związana jest z różnicą pomiędzy ciepłem adsorpcji pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji.

Pośrednim dowodem na słabe oddziaływania pomiędzy PA i parą wodną jest kształt izotermy adsorpcji (Rys. 5). Według Brunauer'a [1] można ją zaliczyć do II typu izoterm, który jest bardzo rozpowszechniony w przypadku adsorpcji fizycznej i wiąże się z powstaniem wielomolekularnej warstwy adsorpcyjnej.

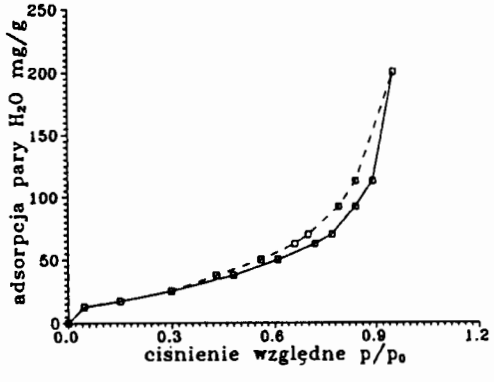
Badania adsorpcyjne wykazały, że dla wszystkich badanych sorbentów PA stwierdzono występowanie małej pętli histerezy adsorpcji pary wodnej (Rys. 4). Świadczy to o słaboporowatej strukturze sorbentów PA. Natomiast kształt pętli histerezy sugeruje istnienie porów szczelinowych w sorbencie PA [9].

Rezultaty pomiarów porozymetrycznych, zamieszczonych w Tabeli 4 i na Rys. 5, potwierdzają powyższą hipotezę. Sorbent PA posiada tylko pory jednego rodzaju tj. ok. 8 % porów o promieniu 0.1 μm. Również całkowita objętość i średni promień porów, liczone przy założeniu cylindrycznego ich kształtu, sugerują małą porowatość materiału.

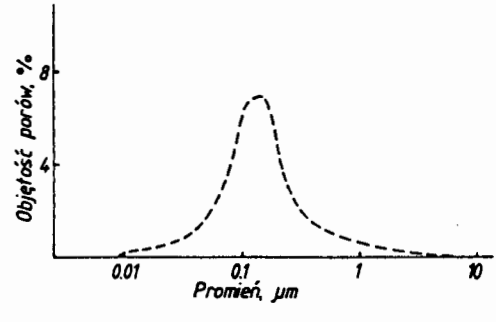
Na podstawie przedstawionych chemicznych i fizykochemicznych własności sorbenta



Rys. 3. Izoterma adsorpcji anionu chlorkowego na sorbencie PA.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji-desorpcji pary wodnej na sorbencie PA. Oznaczenia: —- adsorpcja, - - - desorpcja.



Rys. 5. Rozkład wielkości porów wg promienia (PSD) dla sorbenta PA o granulacji <0.1 mm.

Tabela 5. Niektóre fizykochemiczne własności gleb modyfikowanych sorbentem PA

Gleba	Dawka PA (% wag.)	pH		Kationy wymienne (meq/100 g)				Suma kationów (meq/100 g)	S* (m^2/g)
		H_2O	1 N KCl	K^+	Na^+	CA^{++}	Mg^{++}		
Pia-	0	5.69	6.43	0.17	0.18	1.77	0.22	3.45	11.07
szczy-	1	5.76	6.12	0.17	0.09	1.32	0.16	2.95	10.42
sta	2	5.80	6.17	0.17	0.06	1.77	0.24	2.95	11.24
	3	6.03	6.45	0.17	0.06	1.42	0.26	2.56	11.39
	4	5.25	6.19	0.17	0.03	2.22	0.20	3.81	11.60
	5	5.85	6.35	0.17	0.06	2.27	0.22	3.84	12.88
Gli-	0	6.68	7.51	0.64	0.12	21.98	1.58	24.44	68.64
nia-	1	6.81	7.51	0.64	0.13	22.48	1.83	25.30	64.91
sta	2	6.13	6.81	0.64	0.12	21.98	1.71	24.54	66.99
	3	6.29	6.93	0.64	0.15	21.98	1.58	24.46	67.93
	4	6.37	6.91	0.64	0.18	21.98	1.54	24.44	66.63
	5	6.53	7.00	0.64	0.18	20.48	1.75	23.75	66.48

*metoda adsoprcji pary wodnej.

Tabela 6. Retencja wody w sorbencie poliamidowym oraz rodzaje wody biologicznie użytecznej

pF	0	1.0	1.5	2.0	2.2	2.7	3.4	4.2
W (% wag.)	370	346	187.5	162.5	160	150	138	106.5
ΔW (% wag.)	0	16.2	18.2	14.8	9.1	9.9	4.8	0
Rodzaj wody	użyteczna	łatwo dostępna	b. trudno dostępna	produkcyjna	polowa poj. wodna		punkt więdnięcia	
(% wagowy)	56	12	14.5	41.5	8.5		106.5	

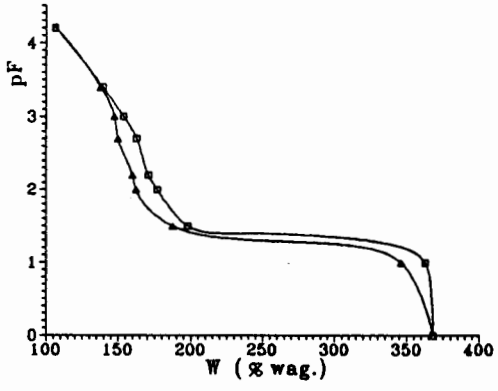
poliamidowego można wysunąć wniosek o praktycznie obojętnym zachowaniu się go w glebie. Z fizykochemicznego punktu widzenia cenną własnością sorbenta PA powinna być jego dodatnio naładowana powierzchnia, a więc i zdolność do sorbowania anionów. Niestety, autorzy nie przeprowadzili pomiarów adsorpcyjnych na glebach z sorbentem PA.

Tabela 5 zawiera wybrane fizykochemiczne własności gleb modyfikowanych dodatkiem sorbenta poliamidowego.

Jak wynika z Tabeli 5 obecny w glebach sorbent PA praktycznie nie zmienia ani odczynu, ani zawartości kationów wymiennych w kompleksie sorpcyjnym badanych gleb, nie ma również na nie wpływu ilość sorbenta w glebie.

Na postawie powyższych rozważań można stwierdzić, iż sorbent PA w glebach zachowuje się inertnie. Takie zachowanie się PA w glebie jest prawdopodobnie wynikiem jego dosyć słabych własności powierzchniowych.

Rysunek 6 przedstawia retencję wody (krzywą pF) dla PA o rozmiarze ziarna <0.1 mm.



Rys. 6. Krzywa pF dla sorbenta PA o granulacji <0.1 mm. Oznaczenia: Δ - cykl osuszania, □ - cykl nawadniania.

Jak wynika z rysunku retencja ta jest duża. Maksymalna pojemność wodna wynosi 370 % wagowych, a punkt więdnięcia roślin - 106 % wagowych. Podobne wyniki uzyskał Martyn [7] w doświadczeniach z podłożami ogrodniczyni i sorbentem poliamidowym. Również rodzaje wody biologicznie użytecznej są dosyć duże (Tabela 6). Interesująca jest wielkość tzw. punktu więdnięcia roślin. Wartość tego punktu świadczy o zatrzymywaniu przez PA sporej ilości wody, nawet wtedy, gdy w niektórych glebach praktycznie już jej nie ma. Właśnie to duże powinowactwo sorbenta PA do wody sugeruje zastosowanie go jako środka do zmiany np. własności fizycznych gleb. Przeprowadzone przez autorów badania potwierdziły dodatni wpływ sorbenta PA na retencję, filtrację i parowanie wody w glebie piaszczystej i gliniastej [4,13].

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań i pomiarów stwierdzono, iż sorbent poliamidowy jest materiałem słaboporowatym, o odczynie prawie obojętnym. Ze względu na wielkość powierzchni właściwej i pojemności monowarstwy zaadsorbowanej pary wodnej można go umieścić w szeregu pomiędzy pęczniejącymi minerałami ilastymi, a kaolinem i większością gleb mineralnych. Dodatni ładunek powierzchniowy sorbenta sprawia, że sorbuje aniony, a więc może być materiałem zatrzymującym w glebie aniony. Dotyczyłoby to głównie anionów azotanowych, a zatem lepszego wykorzystania nawozów i ochrony wód przed zanieczyszczeniem. Duża pojemność wodna sobenta PA oraz spora wartość punktu więdnięcia roślin sugeruje zastosowanie go do zmiany własności wodnych gleb.

Wstępne badania nad zachowaniem się sorbenta w glebie wskazują na brak wpływu jego obecności na odczyn i własności jonowymienne badanej gleby. Sorbent PA nie ma też wpływu na wielkość powierzchni właściwej gleb.

LITERATURA

1. **Brunauer S.**: The Adsorption of Gases and Vapours. Princeton University Press, Princeton, NY, 1945.
2. Encyklopedia techniki: Chemia. WNT, Warszawa, 1966.
3. **Gliński J., Konstankiewicz K.**: Metody i aparatura do badań agrofizycznych. I. Gleba. Probl. Agrofizyki, 64, 1991.
4. **Hajnos M., Sokołowska Z., Gliński J.**: Filtracja i parowanie wody z gleby piaszczystej i gliniastej modyfikowanej sorbentem poliamidowym. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 407, 15-19, 1994.
5. **Hetman J., Wolski T., Baltaziak T.,Martyn W.**: Możliwość wykorzystania przetworzonych dziewiarskich odpadów przemysłowych jako składników podłoży ogrodniczych. Torf, Biul. Inf., 3, 1-11, 1987.
6. **Martyn W.**: Właściwości substancji organicznej ogrodniczych podłoży poliamidowych uzupełnianych materiałem organicznym i mineralnym. Mat. Konf. Nauk. 'Niekonwencjonalne nawozy w rolnictwie'. ATR Bydgoszcz, 1989.
7. **Martyn W.**: Studia nad rozkładem materiału organicznego i wpływem tego procesu na wybrane właściwości podłoży szklarniowych. AR Lublin, Rozprawy Naukowe, 146, 1992.
8. Oddziaływanie przetworzonych odpadów organicznych na glebę i roślinę (Praca zbiorowa). Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 370, 1989.
9. **Ościk J.**: Adsorpcja. PWN, Warszawa, 1979.
10. Przewodnik do oznaczania pojemności sorpcyjnej gleby. Praca zbiorowa. Prace Komisji Nauk. PTG, Warszawa, 1984.
11. **Sluta J., Wasiak G.**: Odpady organiczne niewykorzystanym źródłem surowców dla rolnictwa. Post. Nauk Roln., 1, 101-113, 1983.
12. **Sokołowska Z.**: Rola niejednorodności powierzchni w procesach adsorpcji zachodzących na glebach. Probl. Agrofizyki, 58, 1989.
13. **Sokołowska Z., Hajnos M., J. Gliński**: Retencja wody w glebie piaszczystej i gliniastej modyfikowanej sorbentem poliamidowym. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 407, 51-55, 1994.
14. **Stahlberg S.**: Rapid acid and base titration of soil for determination of exchangeable cations and CEC. Acta Agric. Scand., 34, 71-83, 1984.
15. **Szember A., Gostkowska K.**: Sprawozdanie z prac wykonanych w ramach programu CPBP 05.03. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin, 1986-1990.
16. **Wolski T., Gliński J.**: Granulat poliamidowo-koro-mocznikowy jako nawóz organiczny i mineralny. Mat. Konf. Nauk. 'Niekonwencjonalne nawozy w rolnictwie'. ATR Bydgoszcz, 1989.
17. **Wolski T., Głowniak K., Kawka S.**: Możliwość stosowania sorbentów poliamidowych (PA-6) w przemyśle i rolnictwie. Mat. III Międz. Konf. SIMPLAST'88. Kozubnik, 1988.
18. **Wolski T., Kawka S., Głowniak K.**: Chemiczna przeróbka dziewiarskich odpadów poliamidowych (PA-6) na sorbenty. Mat. III Międz. Konf. SIMPLAST'88. Kozubnik, 1988.
19. **Wolski T., Szumiło H., Iwanowicz H.**: Sposób otrzymywania sorbentów poliamidowych. Pat. PRL Nr 136473, 1985.
20. **Van Raij B., Peech M.**: Elektrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, 587-593, 1972.

SELECTED CHEMICAL, PHYSICAL AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE SORBENT IN RESPECT TO ITS AGRICULTURAL USE

Some selected properties of polyamide sorbent ere investigated from the point of view of its application in agriculture. Preliminary experiments conceming the influence of the polyamide sorbent on some properties of sandy and loamy soils were performed additionally.

It was stated that the sorbent has low porosity and neutral pH. The surface area (water adsorption) of the sorbent lies between the swelling clay minerals and most of mineral soils. The positive surface charge of the sorbent makes it an useful anion-exchange component. The possible advantage of the sorbent is then nitrates binding resulting in more effective nitrate fertilizers uptake as well as a protection of their migration into groundwaters. The high water holding capacity as well as rather high value of moisture at the wilting point of the sorbent suggest its use as an amendment changing soil water properties.

Our experiments suggest the absence of the sorbent influence on soil reaction, cation exchange capacity and surface area.

K e y w o r d s: polyamide sorbent, chemical, properties, soil response.