

POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA JAKO PARAMETR CHARAKTERYZUJĄCY STOPIEŃ PRZEREAGOWANIA KWASÓW HUMUSOWYCH Z BENTONITEM I ILLITEM

A. Książkowska

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego,
Polska Akademia Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27
e-mail: aksiezo@demeter.ipan.lublin.pl

Streszczenie: Mając na względzie fakt, że kwasy humusowe w bardzo małym procencie występują w stanie wolnym w glebie, lecz tworzą połączenia z mineralną częścią gleby, dokonano próby syntetyzowania preparatów kwasów humusowych z bentonitem i illitem oraz scharakteryzowano wybrane właściwości fizykochemiczne tych preparatów jak również określono ich stopień przereagowania przy różnych wartościach pH. W preparatach tych wykonano pomiary powierzchni właściwej metodą adsorpcji pary wodnej BET oraz molowej energii adsorpcji na podstawie izoterm w dwóch temperaturach (20 i 40 °C). Powierzchnia właściwa illitu i bentonitu po dodaniu kwasów humusowych (kwasu huminowego i β -humusu) przy wszystkich wartościach pH uległa zmniejszeniu. Świadczy to o różnym stopniu ich przereagowania oraz prawdopodobnie o częściowej hydrofobizacji minerałów. Okazało się, że stopień przereagowania preparatów kwasów humusowych z minerałem jest uzależniony od wartości pH oraz, że dla wszystkich kombinacji jest on największy przy pH 4.

Słowa kluczowe: kwasy humusowe, bentonit, illit, właściwości fizykochemiczne, powierzchnia właściwa, stopień przereagowania, hydrofobizacja, połączenia organo-mineralne.

WSTĘP

Problem połączeń substancji próchnicznych z minerałami ilastymi wciąż jest aktualny. Zbadanie tych połączeń w niezmienionej postaci, wydzielonych bezpośrednio z gleby jest bardzo utrudnione ze względu na dyspergujące

działanie wszelkich estrahentów, które rozbijają zazwyczaj te połączenia i niszczą ich naturalne właściwości [3]. Znacznie łatwiej przeprowadzić większość badań na preparatach połączeń organo-mineralnych sztucznie otrzymanych w warunkach laboratoryjnych.

Stąd też podjęto próbę dokonania syntezy tych połączeń z illitem i bentonitem przy różnych wartościach pH oraz scharakteryzowano ich właściwości powierzchniowe celem określenia ich stopnia przereagowania.

MATERIAŁY I METODYKA

Do sporządzenia preparatów organo-mineralnych użyto minerałów: bentonitu i illitu oraz kwasów humusowych (kwasu huminowego i frakcji fulwokwasów β -humusu). Sposób otrzymania z gleb tych kwasów humusowych opisano we wcześniejszych pracach [2, 4].

Dokonano próby syntetyzowania preparatów kwasów humusowych z bentonitem i illitem w następujący sposób: Sporządzano suspensje minerału z 0,1 M NaOH lub H_2O w stosunku 1:10. Następnie do tych suspensji dodawano preparaty kwasów humusowych (kwas huminowy, β -humus oraz kwas huminowy z β -humusem w ilości 2 g minerału i 0,2 g kwasu humusowego). Otrzymane suspensje doprowadzano do zaplanowanych wartości pH, wytrząsano okazjonalnie mieszając i pozostawiając na 24 godziny celem przereagowania wg. Mackenziego [5]. Następnie przepłukiwano je wodą destylowaną do zaniku reakcji na chlorki, odwirowywano i suszono w suszarce w $30^\circ C$ pod próżnią. W ten sposób otrzymano gotowe preparaty połączeń organo-mineralnych bentonitu i illitu z kwasami humusowymi.

Następnie w preparatach połączeń kwasów humusowych z minerałami wykonano oznaczenia wybranych właściwości fizykochemicznych. Wyznaczono grawimetrycznie izotermy adsorpcji pary wodnej w 20 i $40^\circ C$ wykorzystując w tym celu jako komorę pomiarową suszarkę próżniową w termostatowanym pomieszczeniu wzorując się na pracach [1, 7]. Wielkość powierzchni właściwej określono na podstawie początkowego fragmentu izotermy adsorpcji w $20^\circ C$ w przedziale ciśnień względnych adsorbentu $0 < P/P_0 < 0,35$ w oparciu o równanie Brunauera, Emetta i Tellera (BET) [1]. Do obliczeń powierzchni właściwej oraz parametrów izotermy BET (A_m - pojemność monowarstwy, C - stała BET, charakteryzująca energię oddziaływań adsorbentu z adsorbentem), stosowano program komputerowy IZOTPOW. Wykorzystując izotermy adsorpcji w dwóch temperaturach $20^\circ C$ i $40^\circ C$ wyznaczono wielkość molowej energii adsorpcji dla

monowarstwy badanego adsorbenta.

Sposób obliczenia molowej energii adsorpcji przedstawiono we wcześniejszych pracach [2, 4, 6]. Wszystkie wspomniane wyżej parametry umieszczono w Tabeli 1.

WYNIKI I DYSKUSJA

Powierzchnia właściwa illitu i bentonitu po dodaniu kwasów humusowych przy wszystkich wartościach pH uległa zmniejszeniu, przy czym przy pH 4 osiągnęła najmniejszą wartość. Należy wspomnieć, że powierzchnia właściwa samego illitu wynosi $93 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, zaś samego bentonitu $430 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Wielkości powierzchni właściwej połączeń illitu z kwasami humusowymi wahają się w granicach od $60,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ do $85,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, zaś połączeń bentonitu z kwasami humusowymi wahają się w granicach od $157 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ do $175 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Przy pH 4 powierzchnia właściwa illitu z kwasem huminowym uległa zmniejszeniu z $93 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ do $67,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, zaś bentonitu z kwasem huminowym przy tej samej wartości pH uległa zmniejszeniu z $430 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ do $146 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Podobnie przy pH 4 uległa zmniejszeniu powierzchnia właściwa illitu z β -humusem z $93 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ do $61,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, zaś bentonitu z β -humusem z $430 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ do $160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Przy pH 4 również uległa zmniejszeniu powierzchnia właściwa illitu z kwasem huminowym i β -humusem do $90,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, zaś bentonitu z kwasem huminowym i β -humusem zmniejszyła się do $157 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Jeśli chodzi o molową energię adsorpcji pary wodnej, to jest ona dość podobna dla wszystkich układów i zawiera się w granicach od $41,1$ - $58,5 \text{ KJ mol}^{-1}$. Wniosek z tego, że dodatek kwasów humusowych nie wpływa istotnie na zmianę wartości molowej energii adsorpcji.

Zmniejszenie się wielkości powierzchni właściwej wszystkich kombinacji połączeń organiczno-mineralnych świadczy o różnym stopniu ich przereagowania oraz prawdopodobnie o częściowej hydrofobizacji minerałów. Okazało się że stopień przereagowania preparatów kwasów humusowych z minerałem jest uzależniony od wartości pH oraz, że dla wszystkich kombinacji jest on największy przy pH 4. Można przypuszczać, że powierzchnia właściwa zmniejszyła się, ponieważ kwas humusowy ulokował się na centrach aktywnych, skierowany grupą polarną do powierzchni, natomiast na zewnątrz wystawiając łańcuch apolarny, co jest powodem hydrofobizacji powierzchni minerału. Im bardziej zmniejszyła się powierzchnia właściwa, tym stopień przereagowania był większy.

Tabela 1. Właściwości powierzchniowe połączeń kwasów humusowych z illitem i bentonitem**Table 1.** Surface phenomena of humic acids and illite and bentonite associates

Preparat	Stała C z	Pojemność	Powierzchnia	Molowa energia
	równania BET	monowarstwy Am, (g g ⁻¹)	właściwa S, (m ² g ⁻¹)	adsorpcji, E (KJ mol ⁻¹)
Illit+kwas huminowy (H ₂ O)	9,20	0,020	73,8	52,4
Illit+kwas huminowy (pH 2)	24,2	0,024	85,2	58,5
Illit+kwas huminowy (pH 4)	5,43	0,020	67,4	50,3
Illit+kwas huminowy (pH 7)	3,30	0,020	77,1	49,3
Illit+kwas huminowy (pH 9)	3,55	0,020	72,6	53,2
Illit+β-humus (H ₂ O)	15,7	0,020	74,0	55,9
Illit+β-humus (pH 2)	21,2	0,019	70,5	52,5
Illit+β-humus (pH 4)	11,8	0,017	61,4	51,6
Illit+kwas huminowy+β-humus(H ₂ O)	3,99	0,022	79,5	44,9
Illit+kwas huminowy+β-humus (pH 2)	19,8	0,019	70,9	53,2
Illit+kwas huminowy+β-humus (pH 4)	9,27	0,016	60,3	55,2
Bentonit+kwas huminowy (H ₂ O)	10,7	0,048	175	41,1
Bentonit+kwas huminowy (pH 2)	11,5	0,043	155	45,5
Bentonit+kwas huminowy (pH 4)	11,7	0,040	146	46,7
Bentonit+kwas huminowy (pH 7)	8,73	0,030	161	44,6
Bentonit+kwas huminowy (pH 9)	8,30	0,025	169	45,7
Bentonit+β-humus (H ₂ O)	18,1	0,044	161	50,9
Bentonit+β-humus (pH 2)	19,0	0,045	164	50,7
Bentonit+β-humus (pH 4)	17,8	0,047	160	48,9
Bentonit+β-humus+kwas huminowy (H ₂ O)	14,7	0,045	164	50,2
Bentonit+β-humus+kwas huminowy (pH 2)	16,03	0,044	161	51,7
Bentonit+β-humus+kwas huminowy (pH 4)	11,98	0,043	157	49,2

Reasumując można stwierdzić, że nie otrzymuje się największego stopnia przereagowania kwasów humusowych z minerałem przy pH równym wytrączeniu

się ich w postaci osadu (jak to przypuszczano na początku tego doświadczenia), ponieważ reakcja powstania połączenia organo-mineralnego odbywać się musi w roztworze. Największy stopień przereagowania uzyskano przy pH 4. Ta wartość jest stosunkowo bliska wartości odczynu, przy którym wytrącają się preparaty kwasów humusowych z roztworu: kwas huminowy przy pH 2,2, zaś β -humus przy pH 4,8. Należy sądzić, że największy stopień przereagowania z minerałem dla kwasu huminowego uzyska się dla pH ok. 2,5, zaś dla β -humusu dla pH ok. 4,5-4,7, bądź od strony alkalicznej 4,9-4,7. β -humus charakteryzuje się minimum rozpuszczalności przy pH 4,8, zaś poniżej i powyżej tej wartości znajduje się w roztworze.

WNIOSKI

1. Stopień przereagowania preparatów kwasów humusowych (kwasu huminowego i β -humusu) z minerałem jest uzależniony od wartości pH.
2. Powierzchnia właściwa minerałów (illitu i bentonitu), po dodaniu kwasów humusowych przy wszystkich wartościach pH uległa zmniejszeniu, przy czym przy pH 4 osiągnęła najmniejszą wartość.
3. Zmniejszenie się wielkości powierzchni właściwej wszystkich kombinacji połączeń organiczno-mineralnych świadczy o różnym stopniu ich przereagowania oraz prawdopodobnie o częściowej hydrofobizacji minerałów.
4. Reakcja powstania połączenia organo-mineralnego odbywa się w roztworze. PH 4, to wartość stosunkowo bliska wartości odczynu, przy którym preparaty wytrącają się z roztworu.

PIŚMIENNICTWO

1. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319, 1938.
2. Flis-Bujak M., Książkowska A., Stawiński J., Dąbek-Szreniawska M.: Microstructure of humic and β -humic acids from water and N_2 adsorption. [w] : The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection, 121-126, IHSS, Wrocław 1997.
3. Greenland D.J.: Interactions between humic and fulvic acids and clays. Soil. Sci., 111, 34-41, 1971.

4. Książopolska A.: Rola frakcji próchnicznych w formowaniu powierzchniowych właściwości materiału glebowego. Praca doktorska. Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie. 1996.
5. Mackenzie R.C., Richtie P.F.S.: Proceedings 3th ICTA Davos. Basel-Stuttgart, 1972.
6. Ościk J.: Adsorption. PWN, W-wa, 1973.
7. Stawiński J.: Interrelationship between the specific surface and some physico-chemical properties of soils. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 197, 229-240, 1977.

SPECIFIC SURFACE AREA AS A PARAMETER CHARACTERIZING DEGREE OF REACTION OF HUMIC ACIDS WITH BENTONITE AND ILLITE

A. Książopolska

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences
Str. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland

SUMMARY

Taking into consideration the fact that there are a small percentage of humic acids in a free state in soils and they join with the mineral part of the soil, the trial of the synthesis of the preparations of humic acids with bentonite and illite was experimented. Some physicochemical properties and their degree of reaction were characterized. The measurements of the surface area were made in the organo-mineral associates. Using the adsorption method of water vapour BET on the basis of the beginning part of the adsorption isotherm in 20 °C. The physico-chemical properties of the associates of illite and bentonite with humic acids, β -humus with humic acids and β -humus with different pH were presented. The results of surface area and the molar energy adsorption were particularly discussed. At the beginning, it was thought that the highest degree of reaction of humic acids with minerals should be set when pH equals the pH of the moment when humic acids are precipitated from the liquids as the precipitate. After studying the results something else was stated, the surface area of illite after adding the humic acids with all kinds of pH becomes smaller. The falling surface areas of the all combinations of the organo-mineral connections proves the different degree of their reactions and probably the part mineral hydrofobization. It turned out that the degree of reactions of humic acids preparations with mineral depends on pH and it is the highest for all combinations for pH 4.

Keywords: humic acids, bentonite, illite, physicochemical properties, specific surface area, degree of reaction, hydrofobization, organo-mineral associates