

## POMOCNÉ PŮDNÍ LÁTKY POHLEDEM FYZIKÁLNÍ CHEMIE

### Soil conditioners from the physico-chemical point of view

Pekař M.<sup>1</sup>, Enev V.<sup>1</sup>, Kalina M.<sup>1</sup>, Kubíková L.<sup>1</sup>, Kratochvílová R.<sup>1</sup>, Smilková M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

#### Abstrakt

Příspěvek zkoumá dva typy pomocných půdních látek – hydroabsorbent a lignit – jednoduchými fyzikálně-chemickými metodami poskytujícími pohled na vazbu vody a srovnává výsledky s analogickými měřeními vzorku půdy, ve které byly použity. Obě pomocné látky jasně překonávají půdu jak z hlediska množství vody, které jsou schopny pohltit, tak i z hlediska jejího uvolňování. Termooxidační stabilita lignitu je blíže půdě, hydroabsorbent se jeví jako stabilnější.

**Klíčová slova:** hydrogel, lignit, superabsorbent, zádrž vody

#### Abstract

Two types of soil conditioners – hydroabsorbent and lignite – were investigated using simple physico-chemical techniques related to water retention and bonding. These results were compared with outputs obtained with sample of the soil in which the conditioners were applied. Both conditioners demonstrated much better water retention capacity as well as water release than the soil. Thermo-oxidative stability of lignite resembled that of the soil, hydroabsorbent was more stable.

**Key words:** hydrogel, lignit, superabsorbent, water retention

#### Úvod

Pomocné půdní látky – pojem, který má snad sám sebe vysvětlující vlastnost. Ovšem třeba příslušný český zákon o hnojivech<sup>1</sup> ve své definici vysvětluje také to, v čem mají (půdě) pomáhat: „látky bez účinného množství živin, která půdu biologicky, chemicky nebo fyzikálně ovlivňuje, zlepšuje její stav nebo zvyšuje účinnost hnojiv, s výjimkou přípravků na ochranu rostlin“. Již z této definice vidíme, že se může jednat o širokou paletu výrobků. Zároveň definice jasně deklaruje vztah působení pomocných půdních látek k chemii a fyzice. V tomto příspěvku se omezíme na dvě takové látky a soustředíme se na jejich fyzikálně-chemické charakteristiky. Tento výběr je dán obsahem projektu Technologické agentury České republiky s číslem TH02030073 a názvem „Revitalizace zemědělské půdy v oblastech ČR ohrožených suchem“ (viz též Lošák a spol., 2017). V projektu byl ve funkci pomocné půdní látky využit (přírodní) lignit nebo tzv. hydroabsorbent (též zvaný superabsorbent). Lignit je málo prouhelněný materiál, někde na cestě mezi rašelinou a hnědým uhlím, stručně mladé hnědé uhlí. Hydroabsorbent patří mezi materiály v (koloidní) chemii obecně zvané gely, zde konkrétně mezi hydrogely.

Lignit díky nízkému stupni prouhelnění obsahuje vysoký podíl organické hmoty, která je zahrnována do skupiny huminových látek, jež tvoří podstatnou součást i půdní organické hmoty. Zdroj huminových látek v lignitu i půdě je koneckonců v jistém pohledu shodný – jedná se o degradační produkty původní rostlinné hmoty. V případě lignitu jsou zdrojem zjevně prehistorické rostliny a degradace probíhala za jiných podmínek v jiných časových

---

<sup>1</sup> 156/1998 Sb. Zákon o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd

horizontech než je tomu v půdě; nicméně půdní i lignitické huminové látky jsou si v mnohém podobné (Novák a spol., 2017; Pekař a Klučáková, 2008; Tan, 2014). V projektu byl použit lignit z pánve, která zasahuje i na jižní Moravu a přilehlou oblast Slovenska (Jelínek a spol., 2011; v České republice se momentálně netěží). Jeho podrobnější charakteristiku lze nalézt v dřívějších pracích (Havelcová a spol., 2012; Honěk a spol., 2009; Jelínek a spol., 2011).

Lignit byl v písčité půdě projektového pokusného pozemku využit jako zdroj organické hmoty, na kterou je tato půda velmi chudá. O půdní organické hmotě se tvrdí, že je významným činitelem pro zádrž vody v půdě, patrně ani ne tak kvůli samotnému chemickému složení, ale kvůli její roli při vytváření agregátů a porézní struktury půdy. Jistou porézní strukturu má i lignit. Vedlejším účinkem lignitu v půdě by mohl být jeho příspěvek k zádrži vody. Čerstvě vytěžený lignit obsahuje až 60% (hmot.) vody. Část se ztrácí při běžné manipulaci nebo při skladování; vysušený lignit při kontaktu s běžnou vzdušnou vlhkostí zpětně nasorbuje vodu do obsahu 7-10% (hmot.), po zaplavení vodou je schopen pojmout vodu na úroveň čerstvě vytěženého stavu nebo i vyšší.

Hydrogely jsou tedy podmnožinou gelů a to jsou materiály kombinující v sobě tuhou látku a kapalinu. Je-li onou kapalinou voda, vodné prostředí (roztok) mluvíme právě o hydrogelech. Ona materiálová kombinace je ovšem v gelech velmi specifická – tuhá složka tvoří nějaká zrníčka, ale vytváří prostorovou síť molekulárních (spíše makromolekulárních) řetězců. Síť si opravdu můžeme zjednodušeně představit jako tu na odbíjenou nebo stolní tenis, i když v gelech nebude mít pravidelnou čtvercovou nebo pravoúhelníkovou strukturu. Důležité je, že vlákna sítě jsou na mnoha místech pevně pospojována – právě v onu síť. No a tahle síť je prostoupena molekulami kapaliny, kapalnou fází. Výsledný materiál pak v sobě kombinuje vlastnosti tuhé látky (drží tvar, je pružný) i kapaliny (snadno se deformuje, až teče, i když velmi líně, nezpomaluje difúzi malých molekul či iontů). Je jasné, že kapalina se musí mít s molekulami sítě „ráda“. V případě hydrogelů je síť typicky tvořena hydrofilními polymery.

Objem samotné sítě bez kapaliny, v suchém stavu, může být výrazně menší než objem konečného gelu. Pronikání kapaliny do struktury sítě nazýváme bobtnáním a objem nabobtnalého materiálu může být několikanásobně větší než výchozího. Odstraněním kapaliny vznikne xerogel, vlastně „suchá síť“. Jestliže je schopna zase kapalně prostředí přijmout zpět, tedy jako xerogel zase nabobtnat, mluvíme o vratném gelu.

Z tohoto krátkého přehledu vyplývá hlavní smysl využití hydrogelů jako pomocných půdních látek: hydrogel v suchém stavu (zrnka, prášek) je schopen pohltit několikanásobně větší hmotnost vody než sám váží (během deště, vydatnější závlahy), zadržet tak dostatek vody v půdě a během sucha ji postupně uvolňovat (jsa přitom měněn na xerogel).

Tento příspěvek je věnován základním fyzikálně-chemickým vlastnostem lignitu a hydrogelu, které mají vztah k zádrži vody těmito látkami.

### **Materiál a metody**

Lignit pocházel z jihomoravské pánve, ovšem z těžby na slovenské straně v dole Čáry. Byl předsušen při 50 °C, poté ponechán při laboratorní teplotě a na síť byla oddělena frakce menší než 2 mm, která byla použita k dalším experimentům. Jako hydrogel byl použit výrobek s tímž obchodním názvem (Hydrogel®) dodávaný společností Falconry. Vzorek půdy byl odebrán ze svrchní vrstvy (0-10 cm) pokusného pozemku projektu v lokalitě Hodonín (48.8771844°N, 17.1320397°E); bližší charakteristiky půdy byly publikovány již dříve (Hybler a spol., 2014). Půda byla předsušena volně při laboratorní teplotě.

**Nasákavost vody.** Navážka (lignitu cca 0,5 g, půdy cca 1 g vzorku) předem vysušeného materiálu (předsušeno v sušárně na 45 °C a následně uloženo v exsíkátoru se silikagelem) byla přelita nadbytkem vody, protřepána a ponechána přes noc při laboratorní teplotě (ca 24 °C). Poté byl pevný vzorek separován od rozpouštědla filtrací. Nasákavost byla vypočtena podle vztahu

$$Q = \frac{m_t - m_0}{m_0},$$

kde  $m_0$  je počáteční a  $m_t$  konečná hmotnost pevného vzorku. Výsledky jsou udávány se směrodatnou odchylkou z nejméně tří opakování.

**Bobtnání hydrogelu** bylo stanoveno velmi podobně. Několik zvážených zrněk hydrogelu bylo přelito nadbytkem vody a ponecháno 24 h. Poté byla nepohlčená voda slita a nabobtnalý vzorek hydrogelu zvážen. Stupeň nabobtnání byl vypočten podle stejného vztahu. Navíc zde bylo prověřeno bobtnání v kyselém prostředí, vytvořeném roztokem kyseliny citronové o  $\text{pH} = 3$ .

**Sušící křivky** plně hydratovaných vzorků lignitu, půdy a hydrogelu byly změřeny pomocí analyzátoru vlhkosti IR-35 (Denver Instruments, USA). Přístroj, fakticky sušící váhy, stanovuje váhový úbytek/aktuální hmotnost vzorku během jeho ohřevu pomocí infračervené lampy (možný rozsah teplot 40-160 °C). V našem případě bylo provedeno izotermické stanovení při teplotě 50 °C, což podle údajů z měření teploty půdy v projektu představuje horní hranici, na kterou by se mohla teplota půdy dostat. Byla použita maximální nastavitelná doba sušení – 99 min; navážka hydratovaných vzorků činila ca 0,2 g.

Poslední technikou, jejíž výsledky zde prezentujeme, byla **termogravimetrie**. Byla prováděna na přístroji Q50 (TA Instruments, USA), s rychlostí ohřevu 10 °C/min, v atmosféře vzduchu s průtokem 30 ml/min.

### Výsledky a diskuze

Tab. 1 ukazuje výrazně vyšší schopnost lignitu absorbovat vodu ve srovnání s půdou. V obou případech (ovšem výrazněji u lignitu) je nasákavost nižší u vodovodní vody ve srovnání s destilovanou. To je běžný vliv iontů na bobtnání a ukazuje, že zejména u lignitu nepůjde jen o průnik vody do jeho porézní struktury, ale i do vlastní matrice (analogie bobtnání).

Tab. 1. *Nasákavost půdy a lignitu ve vodě – hodnoty Q*

	destilovaná voda	vodovodní voda
lignit	0,88 ± 0,15	0,62 ± 0,17
půda	0,28 ± 0,07	0,21 ± 0,06

Bobtnání hydrogelu je pro srovnání shrnuto v tab. 2. Potvrzuje vysokou absorpční kapacitu hydrogelů, nesrovnatelně vyšší než u lignitu nebo půdy. Bobtnání je zřetelně potlačeno přítomností iontů, v kyselém prostředí velmi výrazně.

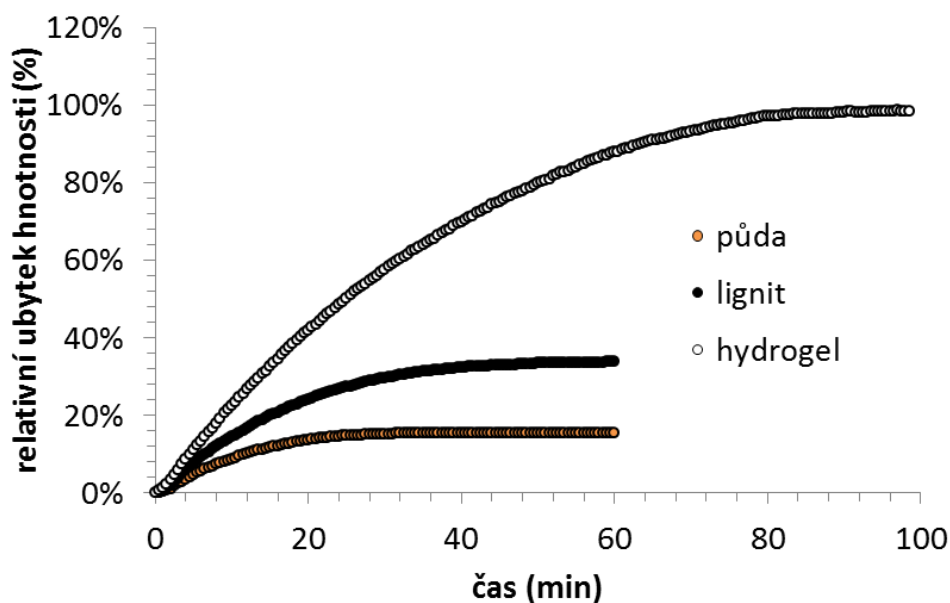
Tab. 2. *Bobtnání Hydrogelu® – hodnoty Q*

destilovaná voda	vodovodní voda	roztok k.citronové
226 ± 4	112 ± 4	5,6 ± 0,4

Obě použité půdní pomocné látky tak mají zjevný potenciál k vylepšení zadržování vody v půdě polních pokusů, která samotná má nízké schopnosti k pohlcování vody. Kromě samotného nasákávání vody či bobtnání je z aplikačního hlediska přinejmenším stejně tak zajímavé a důležité uvolňování vody ze zavodněné matrice. K tomuto účelu bylo použito měření sušících křivek jakožto modelových experimentů uvolňování vody vlivem zvýšené teploty. Při těchto měřeních je dosahováno teplot, které v přirozeném půdním prostředí nelze dlouhodobě očekávat, nicméně relativní srovnání sušících křivek různých materiálů poskytuje

informace o rozdílech ve vazbě vody na tyto matrice a tím i o možných rozdílech v jejím uvolňování v době sucha.

Příklad sušících křivek pro vodovodní vodu je na obr. 1. Z křivek je zřejmé, že odpařování vody z půdy je ukončeno po ca 30 minutách, zatímco u lignitu až zhruba po hodině, přestože směrnice počátečního úseku sušící křivky lignitu je vyšší, tedy rychlost vypařování je vyšší. U hydrogelu je sušení ukončeno až ke konci měření, kolem devadesáté minuty, rychlost vypařování je nejvyšší. Obsah vody v plně hydratovaném materiálu koresponduje s průběhem sušící křivky. Zatímco hydrogel při tomto sušení ztratil téměř všechnu vodu, půda nebo lignit jen její část, jak plyne ze srovnání s výsledky nasákávání.



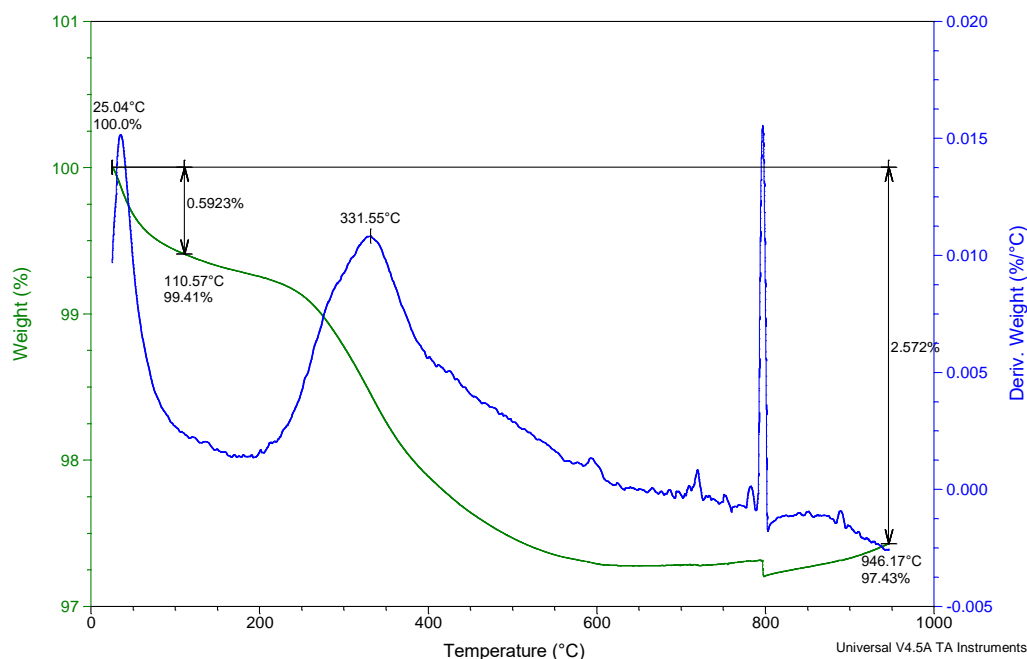
Obr. 1. Sušící křivky (vodovodní voda)

Termogravimetrie vlastně představuje mnohem sofistikovanější verzi sušících vah. Při ohřevu vzorku konstantní rychlostí se sleduje změna jeho hmotnosti, v našem případě v atmosféře vzduchu, tedy oxidační. Kromě zjištění obsahu vody tak získáme i informace o tepelné, přesněji termooxidační stabilitě, které mohou souviset se stabilitou zkoumaného vzorku v přírodním prostředí podobně, jako energetická hodnota potravin s jejich spalným teplem.

Jako příklad je na obr. 2 uveden záznam termogravimetrie půdního vzorku, jak jej poskytuje přístroj. Zelená čára je vlastní změna hmotnosti, modrá čára znázorňuje její derivaci. Záznam ukazuje do ca 200 °C ztrátu vody (obsah vlhkosti je tu pouze kolem 0,6 % hmot.) a poté v širokém rozmezí termooxidativní degradaci zejména organické hmoty, ukončené kolem 600 °C. Vysoká zbytková hmotnost (fakticky obsah popela) potvrzuje předpokládaný velmi nízký obsah organické hmoty. Maximum ztráty organické hmoty (poklesu hmotnosti na jednotku teploty) je patrné kolem 330 °C.

Termogravimetrický záznam hydrosorbentu ukazuje na zcela odlišný režim uvolňování vody, které probíhá od počátku experimentu lineárně a téměř plynule přechází do termooxidativní degradace (počínající kolem 350 °C) organického podílu, během níž jsou indikovány tři hlavní kroky. Obsah popelovin činí něco málo přes 50 %, jejich rozklad patrně začíná při teplotách nad 900 °C. Obsah vody se tu určuje obtížně, provedeme-li odečet při stejné teplotě jako u půdního vzorku, dostaneme hodnotu kolem 3,5 % hmot.

Termogravimetrický záznam lignitu je vzhledově bližší půdnímu. Hlavní ztráta vody proběhne do ca 110 °C a činí ca 7 % hmot. Další, malý pokles hmotnosti je pozorován do ca 200 °C, kdy začíná degradace organické hmoty patrná až do ca 500 °C. Maximum ztráty organické hmoty je kolem 420 °C, vedlejší degradační pík byl pozorován kolem 324 °C. Obsah popelovin je kolem 22 % hmot., většina lignitu je tedy tvořena organickou hmotou (hořlavinou).



Obr. 2. Termogravimetrický záznam vzorku půdy (zelená čára) a jeho derivace (modrá čára)

Z hlediska obsahu vody v „suchém stavu“ je jí nejvíce v lignitu, patrně v důsledku jeho rozvinuté porézní struktury. Toto zbytkové množství vody se zvýšením teploty uvolňuje z lignitu a půdy podobně, možno říci rychleji či snadněji než z hydrogelu. Z hlediska (tepelné) stability organického podílu jsou na tom všechny tři zkoumané materiály podobně, jako mírně stabilnější lze charakterizovat hydrosorbent vzhledem k jeho nejvyšší teplotě počátku degradace (ca 350 °C oproti asi 200 °C u půdy i lignitu). Degradace hydrosorbentu také probíhá v užším teplotním rozmezí, s jasněji vymezenými kroky, což je dáno uniformnějším chemickým složením – půda i lignit představují složitou směs látek. Zajímavý je i vysoký podíl popela, anorganické složky v hydrosorbentu. Píscitá půda dle předpokladu obsahuje velmi vysoký anorganický podíl (kolem 97,5 % hmot.).

Termogravimetrie zkoumala vzorky v tuhém stavu; rozklad v půdě bude zřejmě probíhat až po (postupném) přechodu tuhé hmoty do kapalného vodného prostředí. Stabilita pomocných půdních látek v půdním prostředí tak bude spoluurčována jejich solubilizací. V běhu jsou termogravimetrické experimenty zkoumající kinetiku vypařování vody z plně hydratovaných vzorků při 30 °C.

### Závěr

Obě zkoumané půdní pomocné látky (lignit a hydrogel) mají jasný potenciál ke zlepšení zádrže vody v půdě – z hlediska množství vody, které jsou schopny pohltit, i z hlediska (rychlosti) jejího uvolňování. Z hlediska stability modelované termooxidačními experimenty je lignit blíže půdě, hydrogel se jeví jako stabilnější, ale vzhledem k jeho mnohem jednodušší chemické struktuře se může v půdním prostředí rozkládat rychleji. Použité metody pracují s velmi malými množstvími vzorků, jsou tedy blíže mikroskopické charakterizace než

makroskopickému stavu reálných půdních ploch. Ovšem i vlastnosti makroskopických těles jsou (aspoň do jisté míry) určeny jejich molekulární či makromolekulární strukturou, proto jsou i mikroskopické metody smysluplné a kromě jiného mohou přispět k oddělení vlivu mikrostruktury a makroskopických vlastností na chování těles a systémů makro-rozměrů.

### **Dedikace**

Tento výzkum podporuje projekt TAČR č. TH02030073.

### **Použitá literatura**

Havelcová, M., Sýkorová, I., Trejtnarová, H., Šulc, A. Identification of organic matter in lignite samples from basins in the Czech Republic: Geochemical and petrographic properties in relation to lithotype. *Fuel* **99**, 129-142 (2012).

Honěk, J., Staněk, F., Hoňková, K., Jelínek, J. Uhelné sloje v jihomoravském lignitovém revíru. *Acta Montanistica Slovaca* **14**(1), 43-54 (2009).

Hybler, V., Jandák, J., Pospíšilová, L., Vlček, V. *Vliv půdních pomocných látek na fyzikální a chemické vlastnosti půdy*. Folia Univ. Agric. et Silv. Mendel. Brun. 7(1), 1-89. Brno: Mendelova univerzita v Brně. ISBN: 978-80-7375-986-5, 2014.

Jelínek, J., Staněk, F., Vizi, L., Honěk, J. Evolution of lignite seams within the South Moravian Lignite Coalfield based on certain qualitative data. *Int. J. Coal Geol.* **87**(3-4), 237-252 (2011).

Lošák, M., Frydrych, J., Volková, P., Vymyslický, T., Salaš, P., Pekař, M. Možnosti zakládání porostů trav a jetelovin na suchem ohrožených půdách. *Úroda* **65**(12), 61-62 (2017).

Novák, F., Machovič, V., Hrabalová, H., Novotná, M. Kvantitativní FTIR spektrometrie huminových látek. *Chem. listy* **111**(6), 363-373 (2017).

Pekař, M., Klučáková, M. Comparison of Copper Sorption on Lignite and on Soils of Different Types and Their Humic Acids. *Environ. Eng. Sci.* **25**(8), 1123-1128 (2008).

Tan, K.H. *Humic Matter in Soil and the Environment*, 2<sup>nd</sup> edition. Boca Raton: CRC Press, 2014.

### **Kontaktní adresa 1. autora:**

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc., Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, pekar@fch.vut.cz