

ALKÁLI-HUMÁT ÉS RÉZTARTALMÚ CELLULÓZALAPÚ LAPOK FELÜLETANALÍTIKAI VIZSGÁLATA

SURFACE ANALYSIS OF CELLULOSE SHEETS CONTAINING ALKALINE HUMATE AND COPPER

Tóth Annamária¹, Halász Katalin¹

¹ Faalapú Termékek és Technológiák Intézet, Simonyi Károly Műszaki, Faanyagtudományi és Művészeti Kar, Soproni Egyetem

Kulcsszavak:

Kálium-humát
Cellulóz
Réz-szulfát
Pásztázó elektronmikroszkópia
(SEM)

Keywords:

Potassium humate
Cellulose
Copper sulfate
Scanning electron microscopy
(SEM)

Cikktörténet:

Beérkezett 2018. október 24.
Átdolgozva 2019. február 26.
Elfogadva 2019. március 18.

Összefoglalás

Kutatásunk során dudari szénből állítottunk elő káliumi-humátot. Kálium-humáttal, valamint réz(II)-szulfáttal módosított linter cellulóz rostokból készítettünk lapokat. Az előállított lapok felületének elemi összetételét, felületi morfológiáját, CIE Lab színekoordinátáinak változását, felületi pH-ját és felület nedvesíthetőségét vizsgáltuk. Az eredmények alapján a humát jól kötődik a rostok felületéhez, emellett nagymértékben segíti a réz immobilizációját is a rostokon.

Abstract

In our study we produced potassiumhumate from brown coal of Dudar. Linter cellulose fibers were modified with the obtained potassium humate and copper(II) sulfate to prepare handsheets. Elemental composition, surface morphology, color (CIE Lab), surface pH and surface wetting properties were examined. Based on the results, humate is bound to the surface of the fibers, and it also greatly supports copper immobilization on the fibers.

1. Bevezetés

Az élő anyag körforgásában a humusz és a benne található huminsavak ugyanolyan fontos résztvevők, mint a növényi és állati szervezetekben a fehérjék, poliszacharidok és nukleinsavak. A huminsavak - ide tartozik huminsav, fulvosav és himatomelánsav is - túlnyomórészt növényi eredetű, természetes anyagok [1, 2]. A huminanyagok fosszilis formái a geológiai korok ideje és a geológiai hatások alatt alakultak ki más kőzetrétegek által eltemetett egykori recens formákban és az őket alkotó vegyületek szintén a körülmények szabta mennyiségi arányokban lelhetők fel ásványi szekben [2, 3, 4].

Kinyerésük a legmodernebb technológiákkal, növényi üledékekből pl. a tőzegtől történik. Huminsavak vázát egymáshoz kapcsolódó heterociklikus és izociklikus aromás gyűrűk alkotják. A gyűrűk közvetlenül hidrogénkötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A vázhoz kötődő oldalláncok savas (fenol-OH, alkoholos-OH, karbonil-COS és karboxil-COOH) vagy bázikus (imino és amino) jellegűek [2, 5, 6].

A talajhuminsavak és a szénhuminsavak közt genetikai összefüggés van, kémiai szerkezetük is nagyon közel áll egymáshoz. Az utóbbiak igen jelentősek a talajjavítás és a növénytermesztés szempontjából, a bioföldművelésben egyre fokozódik használatuk [2, 7]. A huminsavak talajbéli

szerepükön kívül, biológiailag aktív anyagok az élettudományok minden területén, így például még az állat- és humángyógyászat területén is szerephez juthatnak [4, 8, 9, 10].

Alkáli-fém humátokat (Na, K) a huminsavak vízben oldódó sóit, magas huminsavtartalmú lignitből állítják elő, lúgos extrakcióval. Magas huminsav tartalmú lignit például a Dudarit. Extrakcióhoz használt lúgok: kálium-hidroxid vagy nátrium-hidroxid, az így előállított alkáli humátok: kálium-humát vagy nátrium-humát [11]. Ezek a humátok jól kötődnek fémekhez, a humátban található aromás karboxil- és hidroxil csoportok a fémekkel és egyéb kationokkal metastabil komplexeket képeznek [5]. Minél nagyobb a fém atomtömege, annál erősebb a komplexkötés. A humát emellett nagy fajlagos felületű, a micellaszerkezete az aktív szénhez viszonyítva hatásosabb abszorbenssé teszi, megköti az oxigént, az alkoholokat [12], a szén-dioxidot [13] ami potenciális aktív élelmiszer-csomagolóanyagá teheti.

A papírgyártás során a cellulóz rostokat alumínium-szulfáttal kezelik, ami növeli a papír szilárdságát, elpusztítja a káros mikroorganizmusokat a papírban [14]. Kísérletünk során alumínium-szulfát helyett réz-szulfát hozzáadásával készítettünk lapot. A réz-szulfát hasonlóan az alumínium-szulfáthoz, jól oldódik vízben, oldata savas pH-jú, azonban antibakteriális tulajdonsága jobb az alumínium-szulfáthoz képest. Papírkészítés során, annak vizes közegében a réz-szulfátból felszabaduló rézionok a cellulóz rostokhoz kötődnek, melyek a cellulózlap felhasználása során antibakteriális tulajdonságot képesek kölcsönözni az anyagnak [5, 15].

A humát felhasználásával és réz-szulfát hozzáadásával, linter cellulóz alapú mintalapokat készítettünk. Kutatásunk során vizsgáltuk, hogy a réz(II)-szulfátot tartalmazó cellulóz rost szuszpenzióhoz dudari szénből előállított kálium-humát hozzáadása, képes-e növelni a rostból készült lapok réztartalmát. Az előállított papírlapoknak vizsgáltuk: az elemi összetételét és felületi morfológiáját, a színváltozását, a felületi pH-ját és a felület nedvesíthetőségét.

2. Alapanyagok és módszerek

2.1. Alapanyagok

Alkáli-humát az alábbi alapanyagok felhasználásával készült:

Dudari barnaszén (Agroterm Kft. Magyarország),

Kálium-hidroxid (Molar Chemicals Kft., Magyarország)

Mintalapok az alábbi alapanyag felhasználásával készültek:

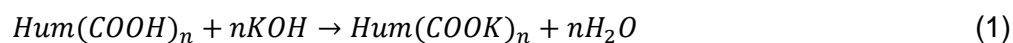
Réz(II)-szulfát-pentahidrát (Molar Chemicals Kft., Magyarország)

Cellulóz rost (primer linter cellulóz)

2.2. Módszerek

2.2.1. Kálium-humát előállítása

A huminsav előállításának alapjait a HU 209 134 szabadalom képezte. 100 g Dudari szénhez 50 ml 5M KOH oldatot adtunk, melyet 3 órán keresztül mágneskeverővel kevertünk. Szobahőmérsékleten egy éjszakát állni hagytuk. A humát kinyerése érdekében az anyagot másnap 2400 fordulat/perc sebességgel 10 percen át centrifugáltuk.



2.2.2. Lapképzés

A cellulóz rostot a megfelelő fibrilláltság elérése érdekében hollandi malomban őrültük 40 percen keresztül. A rostok MSZ EN ISO 5267-1:1999 szabvány szerint mért őrlésfoka 48 SR° lett.

Az alkáli-humátot tartalmazó papírlapok elkészítése, HU 207 682 A szabadalom alapján történt, változtatásokkal. Cellulóz rostból készült szuszpenzióhoz (mágnes keverőn kevergetve) annyi CuSO₄-ot adagoltunk, amíg a szuszpenzió pH-ja 4,5 lett. Szobahőmérsékleten egy napig állni hagytuk majd hozzáadtuk a kálium-humát oldatot. 20 percig, 200 rpm sebességen kevertettük mágneses keverővel. A rostok szuszpenziójából különböző arányú kálium-humátot tartalmazó keverékeket állítottunk elő, majd Erst Haage, D-45476 típusú lapképzőn mintalapokat készítettünk belőlük. A mintalapok készítéséhez felhasznált rostsuszpenziók összetételét az 1. táblázat tartalmazza:

1. Táblázat: Mintalapok előállításához használt rostsuszpenziók összetétele

Mintalap	Összetétel	Négyzetmétertömeg (g/m ²)
1.	100 t% CR	139,53
2.	50 t% Cu-CR+ 50 t % KH	166,37
3.	66,66 t% Cu-CR+33,33 t% KH	158,46
4.	100 t% Cu-CR	139,02

CR: Cellulóz rost

Cu-CR: Réz-szulfátot tartalmazó cellulóz rost

KH: Kálium-humát

2.2.3. Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektroszkópia

A színek felvétele az analitikai infravörös (400-4000 cm⁻¹) tartományon zajlott. A mintát FTIR spektrofotométer (JASCO FT/IT 4100) készülékkel vizsgáltuk. A mérés fényforrása standard volt, a minták szkennelési sebessége 2 mm/sec, felbontása pedig 4 cm⁻¹ értéken került meghatározásra.

2.2.4. Felületmorfológia

Felületmorfológia tanulmányozására a pásztázó elektronmikroszkóp (Hitachi S-4300N) szekunder elektron- (secondary electron, SE) detektoros módját használtuk. Mérés során az 5×5 mm nagyságú mintadarabokat rögzítettük mintatartó lemezre. Ebben a módban a mintát nagy energiájú (20 keV) elektronokkal bombázzuk és a felületről kilépő kis energiájú (<50 eV) elektronokat detektáljuk. Az így létrejövő képnek topográfiai kontrasztja van, azaz a felület morfológiája meghatározható.

2.2.5. Minták elemi összetétele

A felületi összetétel meghatározásához energiadiszperzív spektroszkópiát (EDS) használtunk. Ebben az esetben a nagy energiájú elektronok által kiváltott karakterisztikus röntgensugárzás spektrumát vizsgáljuk. A spektrumból a felület összetételének kvantitatív meghatározása válik lehetővé.

2.2.6. Színmérés

A minták egymáshoz képesti színkülönbségének (ΔE) meghatározását a 2. egyenlet alapján, a CIE Lab szíenkoordináták (világosság: L*, pirosság vagy zöldesség mértéke: a*, sárgaság vagy kékeség: b*) mérésével végeztük, X-Rite 500 spektrodenzitométer segítségével.

$$\Delta E = \sqrt{(L_i^* - L^*)^2 + (a_i^* - a^*)^2 + (b_i^* - b^*)^2} \quad (2)$$

2.2.7. Felületi pH mérés

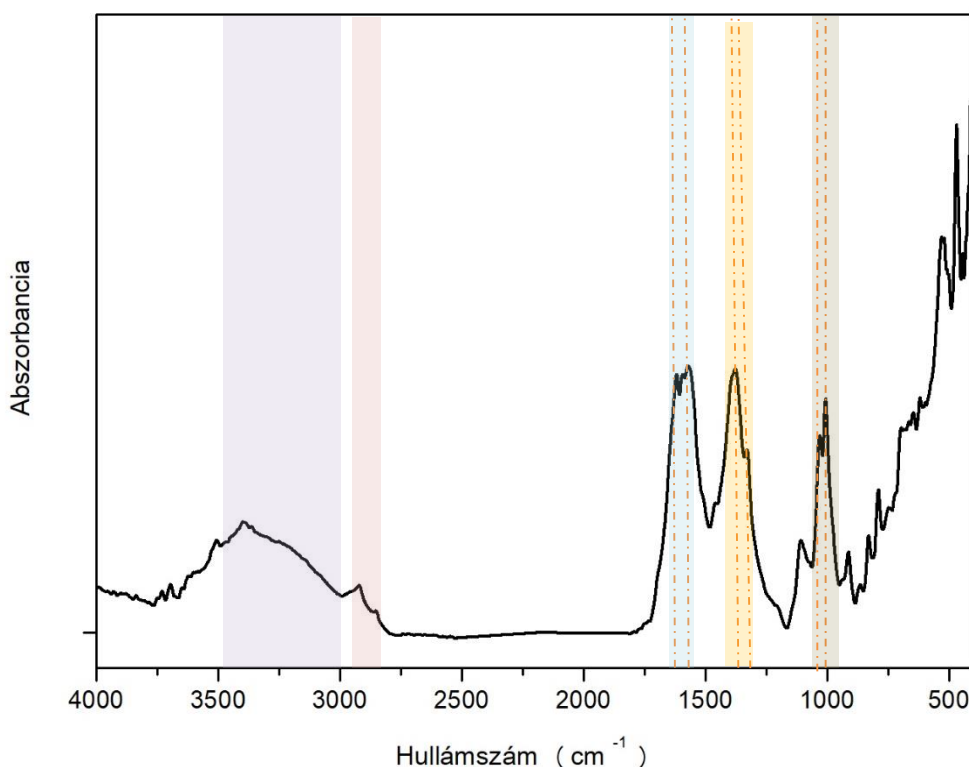
A mintalapok felületi pH-jának meghatározása lapos felületű pH elektródával (Jenway 3540 pH mérővel) történt, a lapok desztillált vízzel való benedvesítését követően.

2.2.8. Felületi nedvesíthetőség

A lapok felületének vízzel szemben való viselkedését peremszög méréssel határoztuk meg, melyhez PG-X goniométert eszköz alkalmaztunk. A felületre juttatott 4 µl-es desztillált vízcsepp területi fokát határoztuk meg az eszköz által rögzített felvételek alapján.

3. Eredmények

3.1. Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektroszkópia

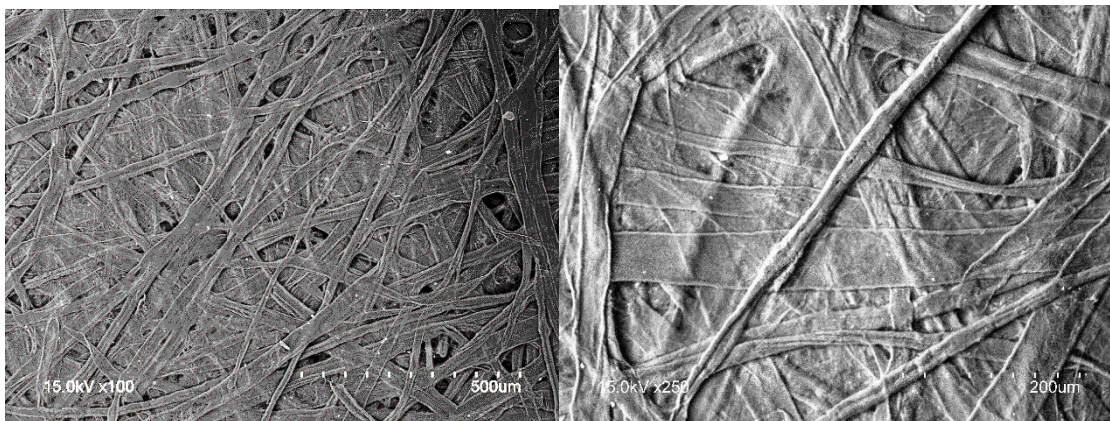


1. ábra Kálium-humát FT-IR spektruma

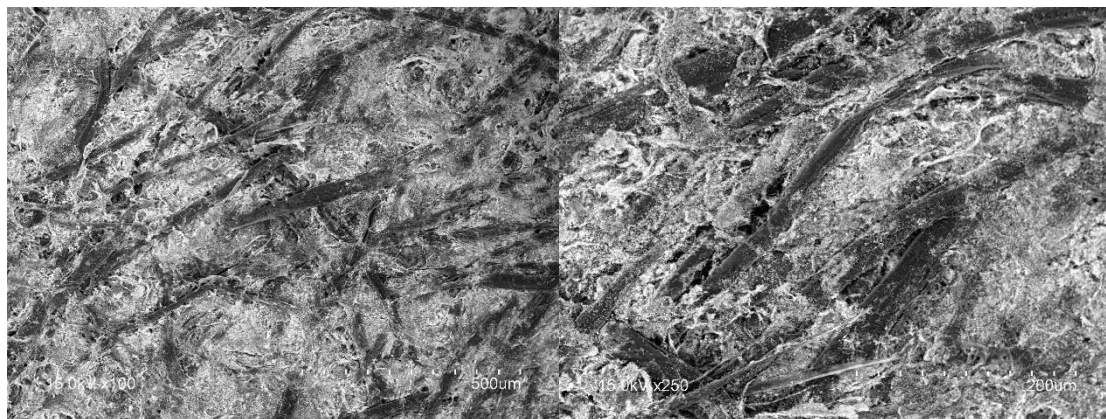
A kálium-humát FT-IR spektrumait az 1. ábra szemlélteti. A vizsgálat során hasonló helyeken észleltünk abszorpciós csúcsokat, mint Jonas és trs., Rodrigues és trs., Kar és trs., [16 -18]. 3500-3000 cm^{-1} hullámszám tartomány az -OH csoport abszorpciós tartományára utal, amely megtalálható az alkoholos, fenolos funkciók csoportokban. 2922-2851 cm^{-1} tartományban a C-H

vegyértékrezgése található [16]. 1710 cm^{-1} hullámszámnál lévő elnyelési sáv a keton és a karboxil csoportok C=O kötésére utal [19]. Az $1605, 1640,$ és $1640\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$ hullámszámoknál jelentkező sávok az aromás C=C kötés rezgéseit jelzik. C-H kötésre utal az $1420\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban található rezgés. $1220\text{-}1025\text{ cm}^{-1}$ között található sávok a huminsavak karakterisztikus abszorpciós tartománya, a C-O vegyértékrezgése [18] [19].

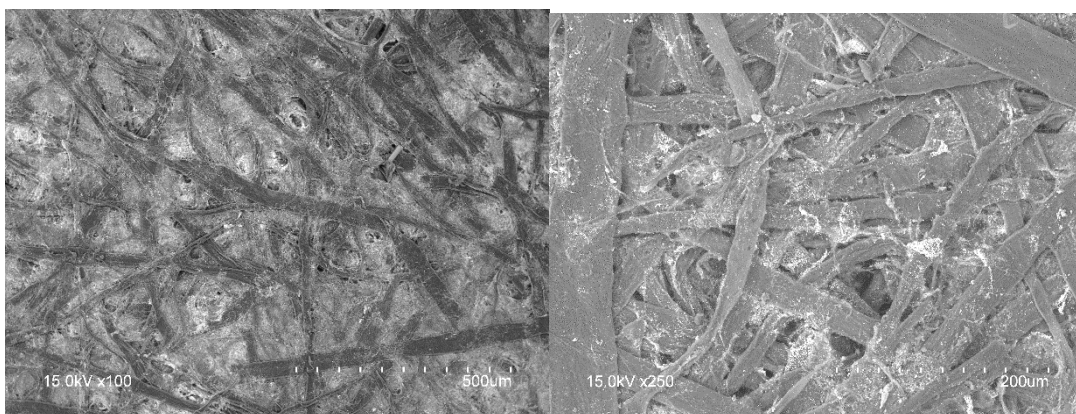
3.2. Felületmorfológia



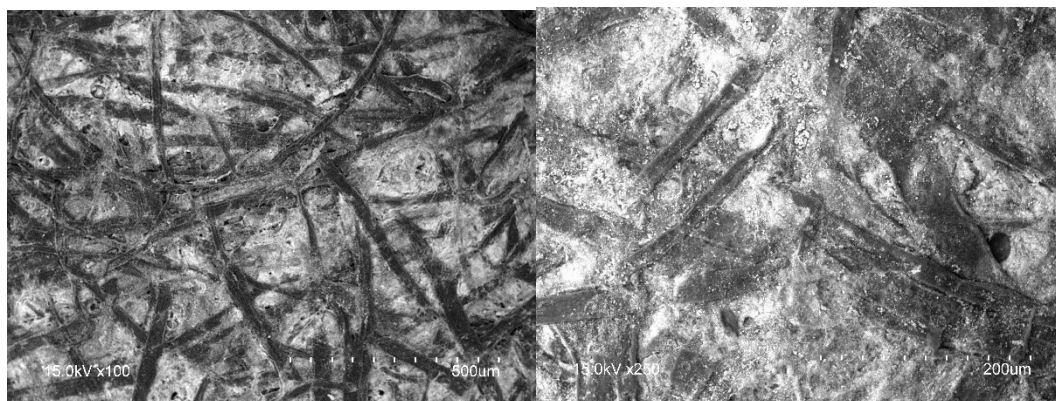
2. ábra. 1. Mintalap felületének pásztázó elektronmikroszkópos képe, 100 és 250-szeres nagyításban



3. ábra. 2. Mintalap felületének pásztázó elektronmikroszkópos képe, 100 és 250-szeres nagyításban



4. ábra. 3. Mintalap felületének pásztázó elektronmikroszkópos képe, 100 és 250-szeres nagyításban



5. ábra. 4. Mintalap felületének pásztázó elektronmikroszkópos képe, 100 és 250-szoros nagyításban

A kontroll, kezeletlen cellulózrostból készített mintalap SEM képét a 2. ábra mutatja. 3-4. ábrán láthatók a réz-szulfáttal kezelt, kálium-humátot is tartalmazó mintalapok pásztázó elektronmikroszkópos képei. A réz-szulfáttal kezelt cellulózrostból készült mintalap felvétele az 5. ábrán látható. Mintalapokon jól látható cellulóz rostok őrlés okozta fibrilláltsága.

Az adalékanyagokat tartalmazó minták esetén (3-5 Mintalap) a cellulózrostokból álló lap tömörebb szerkezetet mutat. A hozzáadott anyagok a rostok felületéhez kötődtek és kitöltik a cellulózrostok közötti teret. A rostok felületén megfigyelhető képződmények feltételezhetően a humát, humát-réz komplex és egyéb réz vegyületek részecskéi.

3.3. Mintalapok összetétele

Mintalapok felületi összetételét a 2. táblázat tartalmazza. Kálium-humát hozzáadásával készült lapok tartalmaznak Ca-ot is, ami valószínűleg vagy a szerves huminsavat tartalmazó Dudari barnaszénből származhat vagy, a mintalap készítése során felhasznált csapvizzből, amelyben található kalcium ion kémiai kötással kötődhetett a humáthoz.

Egyik minta felülete sem tartalmaz káliumot, feltételezhetően az anyag belsejében sincs jelen. Ennek oka lehet, hogy a cellulózhoz, illetve a rézhez való kötődés során kálium-humátról lehasadt a kálium, majd a leeresztés során távozott a mintából a felesleges vízzel együtt.

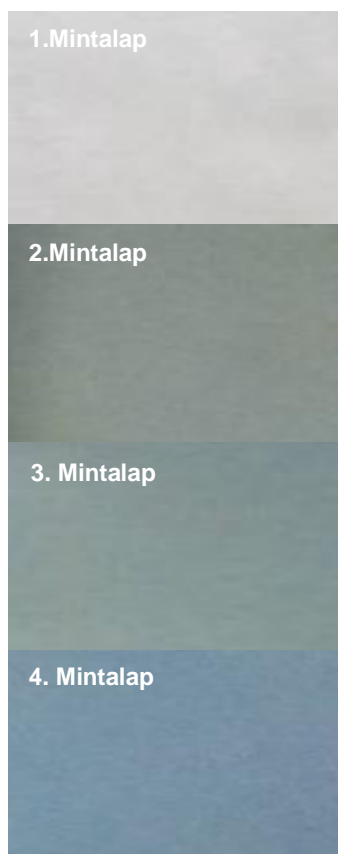
Összehasonlítva a réz-szulfáttal kezelt mintalapokat (2-5. minta) megállapítható, hogy humát jelenlétében több rézion tudott kötődni a cellulózrostokhoz a mintalapokban, mint humát jelenléte

nélkül. Csak réz-szulfáttal kezelt lapban (4. minta) ~8 t %-ban található réz míg humátot is tartalmazó mintákban ~12 és ~18 t % a réztartalma a próbalapoknak.

2. táblázat: Mintalapok felületi összetétele

Minta	Tömegszázalékos összetétel (t %)			
	Cu	C	O	Ca
1.	0,00	54,48	45,52	0,00
2.	17,76	43,20	38,54	0,50
3.	12,37	57,45	29,87	0,31
4.	8,18	57,04	34,78	0,0

3.4. Színmérés



6. ábra. Mintalapok fotója

A kontroll mintához képest a humátot is tartalmazó lapok színe láthatóan megváltozott, ahogy az a 6. ábrán látható, és amit a CIE Lab mérési eredményei is mutatnak (3. táblázat). Noha a színkülönbség a kontroll és a humátos lapok között nagy, az L, a és b színkoordinátákból kapott ΔE

alapján a különböző mennyiségű humátot tartalmazó 2. és 3. minta közötti színkülönbség „alig észrevehető” osztályba tartozik [20]. A nagyobb mennyiségű humát hozzáadása nem eredményezte a lapok nagymértékű sötétedését, ennek oka lehet, hogy a cellulóz rostok nem tudtak több humátot megkötni. A felesleges humát a lapképzés, leeresztő fázisában távozott a felesleges vízzel együtt.

3. Táblázat: A mintalapok CIE Lab színmérésének eredményei

	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	ΔE
1. Mintalap	91,93±0,17	-0,13±0,05	5,79±0,35	
2. Mintalap	66,74±0,61	-2,94±0,09	6,28±0,05	22,81
3. Mintalap	67,28±0,73	-2,77±0,16	5,19±0,24	21,03
4. Mintalap	84,3±0,51	-17,89±0,41	-3,57±0,61	27,89

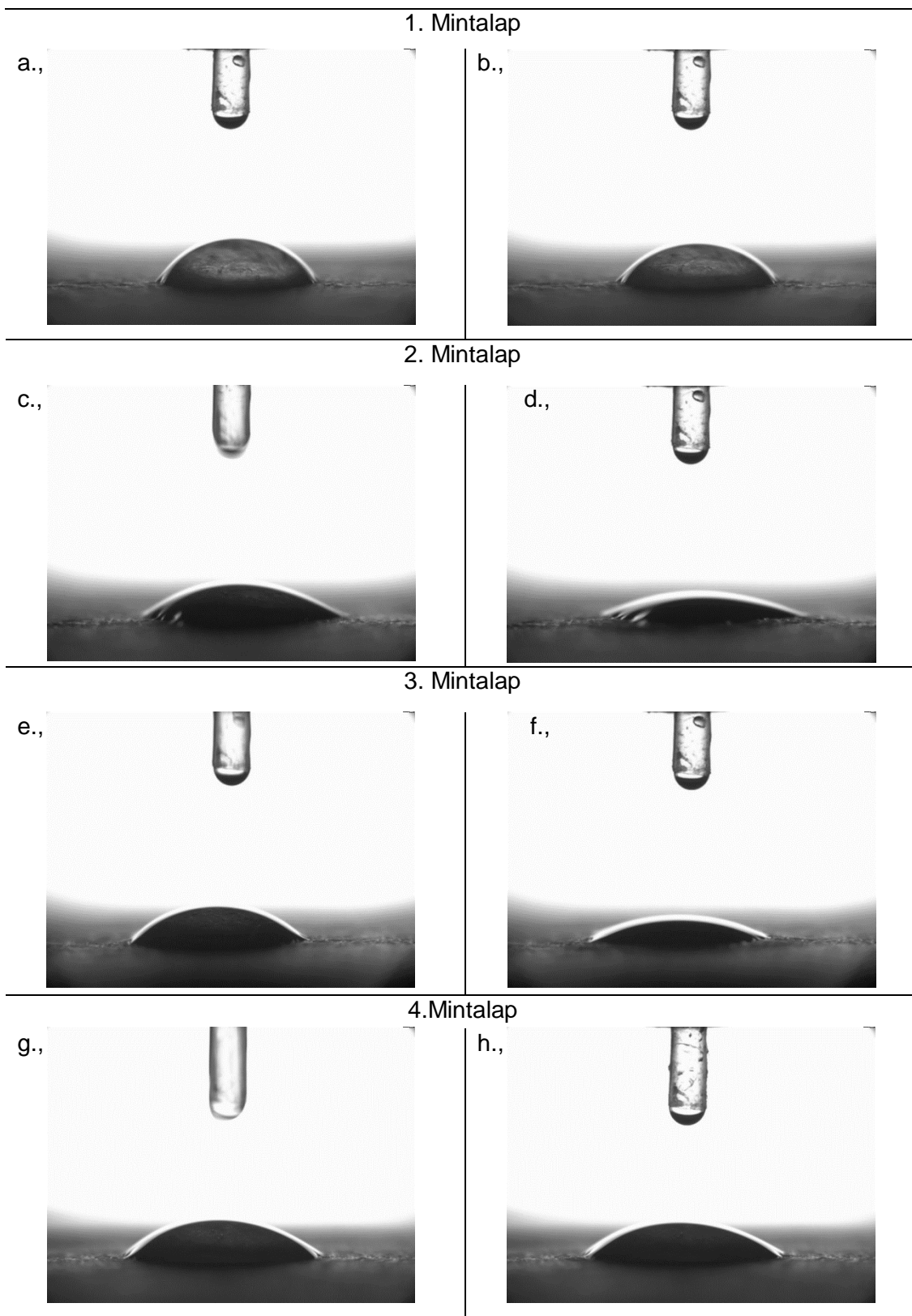
3.5. Felületi pH mérés

A felületi pH mérés eredményei (4. táblázat) alapján a különböző mintalapok felületi hidrogénion koncentrációjában csupán kis különbségek vannak. A réz-szulfát, illetve a humát rost szuszpenzióhoz adása nem változtatta meg a rostokból képzett lapok felületi kémhatását. A lapok pH-ja 9,4 és 9,6 közötti. A humát erős bázikus kémhatása a kész mintalapok felületi kémhatását nem befolyásolta. Mintalapok enyhén lúgos felületi pH-ja alkalmassá teheti élelmiszer csomagolásként való alkalmazhatóságára.

4. Táblázat: Mintalapok felületi pH-ja és mérésének szórás értékei

	<i>felületi pH</i>
1.Mintalap	9,623±0,13
2.Mintalap	9,493±0,17
3.Mintalap	9,419±0,15
4.Mintalap	9,416±0,14

3.6. Felületi nedvesíthetőség



6. ábra. Mintalapok felületi nedvesíthetőség a: 1. Mintalap $t=0s$, $\vartheta=54,8^\circ$; b: 1. Mintalap $t=0,375s$, $\vartheta=50,5^\circ$, c: 2. Mintalap $t=0s$, $\vartheta=34,8^\circ$; d: 2. Mintalap $t=0,375s$, $\vartheta=24,6^\circ$, e: 3. Mintalap $t=0s$, $\vartheta=41^\circ$; f: 3. Mintalap $t=0,375s$, $\vartheta=26,1^\circ$, g: 4. Mintalap $t=0s$, $\vartheta=44^\circ$; h: 4. Mintalap $t=0,375s$, $\vartheta=39^\circ$

A különböző alapanyagból készült mintalapok felületi nedvesíthetőségét a 6. ábra szemlélteti. A peremszög (θ) mérések alapján megállapítható, hogy a módosított rostból képzett lapok felülete hidrofílebb tulajdonságú, mint a kontroll minta felülete. Ennek oka valószínűleg a

papírkészítés során hozzáadott kálium-humát jó vízmegkötő képessége lehet. A kálium-humátot tartalmazó mintákra ejtett cseppek peremszöge ($34,8^\circ$, 41°) alacsonyabb értékeket mutatott a kezeletlen cellulózból készített 1. mintalaphoz ($54,8^\circ$) képest. Desztillált vízcseppek penetrációja lényegesen gyorsabb volt a humát tartalmú minták esetén. A humátot tartalmazó mintáknál (2. és 3. Mintalap) $0,375$ s alatt $10,2^\circ$ és $14,9^\circ$ a peremszögváltozás, ezzel szemben a humátmentes (1.) mintalapnak $4,3^\circ$ -kal, a 4. mintalapnak $5,0^\circ$ -kal változott a peremszöge ugyanannyi idő elteltével.

4. Összefoglalás

A kutatás során Dudari barnaszénből állítottunk elő kálium-humátot. Az előállított humátot vizsgáltuk Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia segítségével mely vizsgálat során 4 különböző vegyértékrezgést, funkciós csoport jelenlétét igazoltuk (-OH, C-H, C=O, C-O). Mintalap készítés során homogén eloszlású humátot tartalmazó lapokat készítettünk

Az eredményekből megállapítható, hogy a kálium-humát segíti rézionok megkötődését a linter cellulóz rostokon. A kálium-humát hozzáadásával készült mintalapban ~ 18 t% (2. mintalap) és ~ 12 t% (3. mintalap) ezzel szemben humát hozzáadása nélkül készült 4. mintalap réztartalma ~ 8 t% volt. Mintalapok készítésénél felhasznált kálium-humát mennyisége arányos a mintalapokban megkötött réz mennyiségével. Összegzésként elmondható, hogy sikerült kálium-humát segítségével olyan mintalapot készítenünk, ami megnövelt réztartalommal rendelkezik. A hozzáadott anyagok nem befolyásolták a felület pH értékét, de a felületi nedvesíthetőséget és a víz penetrációját, a lapok nedvszívóképességét növelték. Ezek a próbalapok alkalmasak lehetnek élelmiszer-csomagolásként való alkalmazásra. Magas réztartalmuk meggátolhatja az csomagolt termék, például zöldség vagy gyümölcs romlását okozó baktériumok, gombák szaporodását. Ezen magas réztartalmú cellulóz lapok új felhasználási lehetőséget nyithatnak a cellulóz alapú csomagolások számára az élelmiszeripari termékek csomagolása terén.

Irodalomjegyzék

- [1] Dhanapal, S., Sekar, D. S., Manasa, P. (2014): Enhancement of antioxidant potential in *Musa accuminata* using humic acid. *International Journal of Agriculture Innovations and Research*, 2.4: 429-435.
- [2] Erdogan, S., Baysal, A., Akba, O., Hamamci, C. (2007): Interaction of Metals with Humic Acid Isolated from Oxidized Coal. *Polish Journal of Environmental Studies*. 16, 671-675.
- [3] Dogan, H., Koral, M., Vatanserver, A., Inan, T., Ziypak, M., Olgun, Z. Beker, Ü. (2015): New Method for the Production of Barium Humate from Turkish Coal. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 5.03: 290.
- [4] Kumar, D., Singh, A. P., Raha, P., Rakshit, A., Kishor, P., & Singh, C. M. (2013). Potassium humate: A potential soil conditioner and plant growth promoter. *International Journal of Agriculture Environment and Biotechnology*, 6(3), 441-46.
- [5] Booshehri, A. Y., Wang, R., & Xu, R. (2015). Simple method of deposition of CuO nanoparticles on a cellulose paper and its antibacterial activity. *Chemical Engineering Journal*, 262, 999-1008.
- [6] Stevenson F.J.(1992): Comparison of soil humic substances with those of other environments, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, second ed. Wiley, Canada, pp. 54.
- [7] He Zh., Mao J., Honeycutt W., Ohno T., Hunt J.F., Cade-Menun B.J.: Spectral Characterization of Plant-Derived Dissolved Organic Matter Perminova, I.V., Kulikova, N.A., (Eds.) *From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances*. MGUMUS Publications, Moscow, 2008. pp. 87-91
- [8] Stepchenko, L. M., Zhorina, L. V., & Kravtsova, L. V. (1991). The effect of sodium humate on metabolism and resistance in highly productive poultry. In *Nauchnye doklady vysshei shkoly. Biologicheskije nauki* (No. 10, pp. 90-95).
- [9] Tunc, M. A., & Yoruk, M. A. (2017). Effects of Humate and Probiotic on the Number of *Escherichia coli*, Blood and Antioxidant Parameters in Suckling Period of Calves. *Asian Journal of Animal and Veterinary Advances*, 12, 169-176.
- [10] Yörük, M. A., Gül, M., Hayirli, A., & Macit, M. (2004). The effects of supplementation of humate and probiotic on egg production and quality parameters during the late laying period in hens. *Poultry Science*, 83(1), 84-88.
- [11] Novák J., Kozler J., Jano P., Cezíková, J., Tokarová, V. Madronová, L.: *Humic Acids from Coals of the North-Bohemian Coal Field: I. Preparation and Characterisation Reactive and Functional Polymers*, 2001. 47, 101-109.
- [12] Ikan, R., Ioselis, P., Rubinsztain, Y., Aizenshtat, Z., Miloslavsky, I., Yariv, S., & Dorsey, T. (1992): Chemical, isotopic, spectroscopic and geochemical aspects of natural and synthetic humic substances. *Science of the total environment*, 117, 1-12.

- [13] Sun, Z., Feng, R., Zhang, L., & Xie, H. (2018). CO₂ capture and sequestration by sodium humate and Ca(OH)₂ from carbide slag. *Research on Chemical Intermediates*, 1-15.
- [14] Orosz K (2008): XVI-XVII. Századi festett papírtárgyak vizsgálata és konzerválási lehetőségei, DLA értekezés, Magyar Képzőművészeti Egyetem Doktori Iskola
- [15] Pinto, R. J., Daina, S., Sadocco, P., Neto, C. P., & Trindade, T. (2013). Antibacterial activity of nanocomposites of copper and cellulose. *BioMed research international*, 2013.
- [16] Rodrigues, A., Brito, A., Janknecht, P., Proenca, M.F., Nogueira, R., (2009): Quantification of humic acids in surface water: effects of divalent cations, pH, and filtration. *J. Environ. Monit.* 11, 377–382.
- [17] Jonas P., Alexandre G.S. P. (2007): Buffer capacity of humic acid: Thermodynamic approach, *J. Colloid and Interface Science* 314 484–489
- [18] Kar, S., Maity, J.P., Jean, J.-S., Liu, C.-C., Nath, B., Lee, Y.-C., Bundschuh, J., Chen, C.-Y., Li, Z., (2011): Role of organic matter and humic substances in the binding and mobility of arsenic in a Gangetic aquifer. *J. Environ. Sci. Health A* 46, 1231–1238.
- [19] Perelomov, L. V., Sarkar, B., Sizova, O. I., Chilachava, K. B., Shvikin, A. Y., Perelomova, I. V., & Atroshchenko, Y. M. (2018). Zinc and lead detoxifying abilities of humic substances relevant to environmental bacterial species. *Ecotoxicology and environmental safety*, 151, 178-183.
- [20] Lukács Gy. (1982): Színmérés. Műszaki Kiadó, Budapest, 341. p
- [21] MSZ EN ISO 5267-1:2000 Cellulózok. Az őrlésfok meghatározása. 1. rész: Schopper–Riegler-módszer (ISO 5267-1:1999), MSZT, www.mszt.hu, Budapest
- [22] HU 209 134 Eljárás huminsav-alkálisót tartalmazó kolloid oldatok előállítására, 1991.január 11, Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivata, Budapest
- [23] HU 207 682 A : Eljárás növelt adszorpcióképességű cellulózbázisú csomagolóanyagok előállítására, 1991.április 17. Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivata, Budapest