

## Talaj-tenzid kölcsönhatás, adszorpció, nedvesedés és az üledék vízáteresztő képességének változása

PATZKÓ ÁGNES és DÉKÁNY IMRE

József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke, Szeged

### Bevezetés

Napjaink problémája a talajba szivárgó szerves anyagok hatása a talaj vízgazdálkodására. Az egyik jelentős szennyező forrás a tenzidek, melyek a talajba kerülhetnek talajkondicionáló készítményekkel, hígtrágyával, szennyvízzel, üzemi meghibásodásoknál, talajmosásos tisztítási eljárás után visszamaradó mosófolyadékkal stb. A szakirodalomban találunk vizsgálatokat a szerves folyadékok, tenzidek és egyéb környezetre káros szennyezések talajbani felhalmozódásáról, vándorlásáról, lebomlásáról, toxikológiai és fiziológiás hatásairól. Megváltoztatják a talaj szerkezetét, víz- és levegőgazdálkodását, a termőképességet (SCHROEDER, 1990, MAKÓ & MÁTÉ, 1992). Kevésbé kidolgozott azonban a szennyezett talajok, illetve talajkomponensek vízáteresztő képességének változása.

A tenzidekkel hidrofóbizált agyagásványok szerves közegekben jól nedvesednek, duzzadnak, dezaggregálódnak és jó szerkezetképzési tulajdonságokkal rendelkeznek, melyeket elsősorban az adszorbeált szerves ion mennyisége és mennyisége befolyásol. Az ioncsere-adszorpció mechanizmusa, a hidrofóbizált (organofil) agyagásványok kölcsönhatása különböző folyadékokkal számos munkából ismert (WEISS, 1969; DÉKÁNY et al., 1986; LAGALY & MALBERG, 1990; STOCKMEYER, 1991). Kevésbé tisztázott, hogy a tenziddel való borítottság növekedése hogyan befolyásolja az organofil agyagásvány szuszpenziók tulajdonságait, különösen akkor, ha az adszorbeált mennyiség nagyobb, mint az ioncsere kapacitás (CASES & VILLIERAS, 1992; ESUMI et al., 1992).

Méréseinket Ca-montmorillonittal és agyagásvány komponenseket tartalmazó talajjal végeztük. Munkánkban összefüggést kerestünk a tenzidadszorpció, a részecskék nedvesedése, duzzadása és dezaggregációja, valamint az üledékek szerkezete között. Bemutatjuk azt is, hogy jelentős mennyiségű szerves folyadék épül be a hidrofób montmorillonit lamellái közé.

### Vizsgálati anyag és módszer

Vizsgáltuk kationos tenzid (hexadecil-piridinium-klorid, HDPCI) és anionos tenzid (nátrium-dodecil-benzol-szulfonát, SDBS) adszorpcióját mádi Ca-montmorilloniton, továbbá Ca-montmorillonitot, illitet és kloritot tartalmazó nagy-hőrcsökli talajon (CSATHÓ, 1992). Az alkalmazott tenzidek Fluka gyártmányok voltak.

Az  $5 \text{ g/dm}^3$ -es koncentrációjú vizes szuszpenziókhöz növekvő mennyiségű  $10 \text{ g/dm}^3$ -es vizes tenzidoldatot adagoltunk és alapos szuszpendálás, továbbá 24 órás állás után a koagulált rendszereket szűrtük, vízzel mostuk. 363 K-en megszárítottuk és  $60 \mu\text{m}$  szitafinomságra őrltük. Az ionos tenzidek koncentrációját kétfázisú titrálással határoztuk meg (HUMMEL, 1964).

A tenzidek fajlagos adszorbeált többlet anyagmennyiségét ( $n^{\alpha(v)}$ ) az

$$n^{\alpha(v)} = V(c_0 - c_e)/m$$

összefüggéssel számoltuk, amelyben  $c_0$  a tenzid koncentrációja adszorpció előtt,  $c_e$  adszorpció után,  $V$  az össztérfogat,  $m$  pedig az adszorbens tömege.

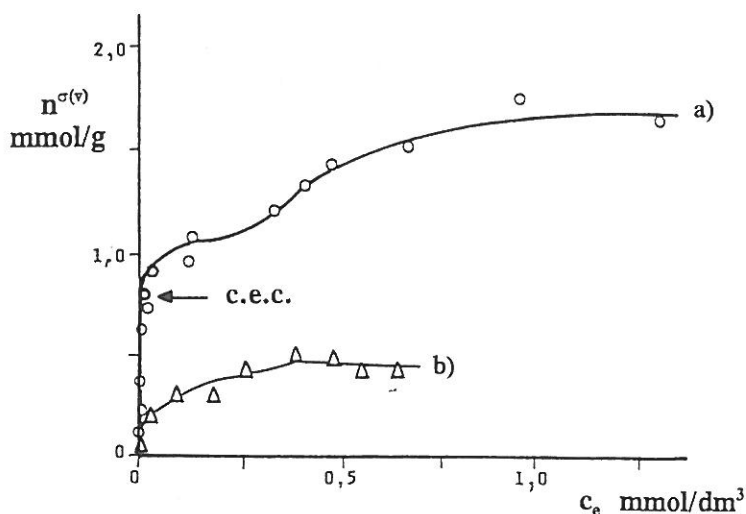
A bázislaptávolságokat röntgendiffrakcióval Philips-gyártmányú készülékben mértük vizes és szerves diszperzióközegekben (Cu  $K\alpha$  sugárzás mellett  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). A duzzadóképeséget üledéktérfogat mérésével  $0,1 \text{ cm}^3$ -es beosztású,  $10 \text{ cm}^3$ -es kémcsövekben, az üledékek vízáteresztő képességét  $20 \text{ cm}$  magas  $0,1 \text{ cm}$  beosztású,  $2,5 \text{ cm}$  átmérőjű, alul csapos csőben határoztuk meg, állandó üledékmagasság és víznyomás mellett.

### Vizsgálati eredmények és értékelés

#### *Ionos tenzidek adszorpciója Ca-montmorilloniton és talajon*

Kationos HDPCI tenzid adszorpcióját vizsgáltuk Ca-montmorillonit és talaj vizes szuszpenziójában (1. ábra). Az adszorpció kezdeti szakaszán kationcsere adszorpció játszódik le, a HDP-kationok teljes mennyisége adszorbeálódik a montmorilloniton, ezért az oldatban az egyensúlyi koncentráció, a kationcsere kapacitás (CEC) eléréséig nulla. Az adszorpciós izotermákból megállapítható szerves kationcsere kapacitás a Ca-montmorillonitra  $0,8$ , a talajra pedig  $0,2 \text{ mmol/g}$ . A HDPCI mennyiségének növekedésével, a második fizikai szakaszon molekuláris adszorpció következik be, az izoterma S-alakú, ill. kétlépcsős. A HDPCI tehát a Ca-montmorillonit és a talaj montmorillonit komponensének belső és külső felületén is adszorbeálódik, mely jól követhető röntgendiffrakciós vizsgálatokkal.

Az adszorbeált HDPCI felületi orientációjának meghatározásához az egyensúlyi rendszer tömény vizes szuszpenzióit vizsgáltuk röntgendiffrakcióval „in



1. ábra  
HDP-Cl adszorpciója Ca-montmorilloniton (a) és talajon (b)

situ” és szárított állapotban (1. táblázat). Az aggregált (koagulált) HDP-montmorillonit vízben mért bázislaptávolsága ( $d_L$ ) szárítás után kisebb, de a szerves kationcsere kapacitás elérése után a különbség csökken. Az adszorbeált mennyiség növekedésével a rétegek közötti távolság kezdetben csökken, majd nő a CEC eléréseig, és ettől kezdve közel állandó marad. Hasonlóan változik a talaj montmorillonit komponensének bázislaptávolsága is, ellenben a többi talajkomponensre jellemző  $d_L$  nem változik az adszorbeált mennyiség növekedésével.

A röntgenadatokból kiszámítottuk az interlamelláris térfogatokat ( $V_{int}$ ) és a HDP-kationok térfogatát ( $V_{HDP}$ ). A montmorillonit rétegtávolságából (0,94

1. táblázat

Az adszorbeált tenzid mennyiségének hatása a HDP- és SDB-montmorillonit bázislaptávolságára

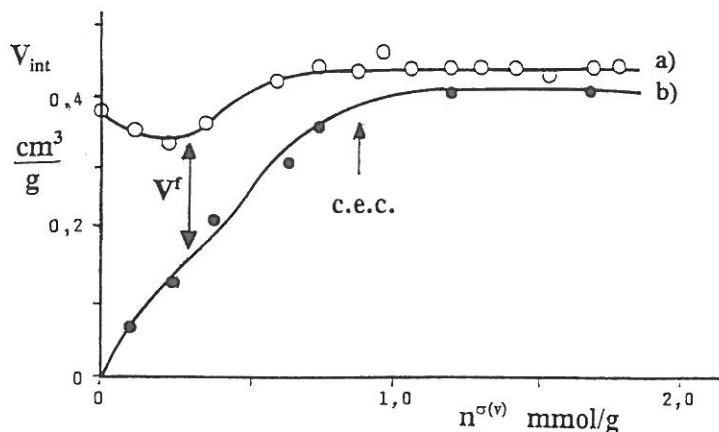
$n^{\alpha(v)}$ mmol/g	$d_L$ nm			
	HDP-montmorillonit		SDB-montmorillonit	
	vízben	szárazon	vízben	szárazon
0,00	1,96	1,51	1,96	1,51
0,22	1,85	1,45	1,90	1,54
0,45	1,71	1,47	1,88	1,50
0,69	1,90	1,65	2,01	1,47
0,74	2,14	2,10	2,03	1,44
1,07	2,13	2,08	2,05	1,31
1,69	2,14	2,10	2,02	1,32

nm), figyelembe véve a montmorillonit egy  $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$  építőegységének  $0,232 \text{ nm}^2$  felületét, az interlamelláris térfogat LAGALY et al. (1972) szerint a

$$V_{int} = 0,232 (d_L - 0,94)$$

összefüggéssel megadható.

Az adszorbeált mennyiség növekedésével  $V_{int}$  kezdetben csökken, majd növekszik. A HDP-ionok térfogata a CEC körül közelíti meg a  $V_{int}$  nagyságát, továbbiakban pedig minimális különbség tapasztalható a két térfogat között (2. ábra). Kezdetben azért csökken a térfogat, mert a jelentős mennyiségű interlamelláris víz kiszorul és helyette kis mennyiségű alkállanc adszorbeálódik. Az



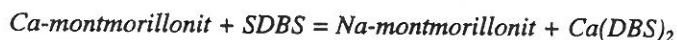
2. ábra

A rétegekzi tér ( $V_{mt}$ ) és a HDP-ionok térfogata ( $V_{HDP}$ ) az adszorbeált HDPCl függvényében. a)  $V_{mt}$ , b)  $V_{HDP}$

adszorbeált mennyiség növekedésével az interlamelláris térben egyre több Ca-ion cserélődik változó orientációval elhelyezkedő HDP-ionra, de csak a szerves kationcsere kapacitásnak megfelelő mennyiségű HDP-kation nyitja ki teljesen a bázislapokat. A CEC elérésekor az alkállancok tömören elhelyezkedve, szinte teljesen kitöltik az interlamelláris teret, ezért kicsi a különbség  $V_{int}$  és  $V_{HDP}$  között. Ebből a kemiszorpciós szakaszból az interlamelláris térfogat és a HDP-kationok térfogatának különbségéből megadhatjuk a rétegekzi szabad folyadék térfogatát:  $V^f = V_{int} - V_{HDP}$  (2. ábra). A tenzid mennyiségének további növekedésével az alkállancok asszociációja következtében, különböző szerkezetű felületi micella aggregátumok alakulnak ki a montmorillonit lamellatömbök külső felületén, melyek nem változtatják meg a bázislaptávolságot, ahogy ezt az 1. táblázat mutatja.

Az anionos SDBS tenzid adszorpciója Ca-montmorilloniton és talajon is nagymértékű, de nagyságrendileg nagyobb egyensúlyi koncentrációknál, mint kationos tenzid adszorpciójánál (1. ábra). Kemiszorpciós szakasz alig mérhető,

a szerves ioncsere-adszorpció igen kicsiny, néhány század mmol/g-ra tehető. Az anionos tenzid a lamellák külső felületén adszorbeálódik, ioncsere a pozitív töltésű éleken játszódhat le. Az SDBS Na-ionjai azonban a rétegek közötti térben helyet foglaló Ca-ionokat kicserélik, és Na-montmorillonit keletkezik a következő reakció szerint:



Ezt alátámasztja a röntgendiffrakciós vizsgálat is, hiszen vizes szuszpenzióban  $d_L$  alig változik az adszorbeált anionos tenzid mennyiségének növekedésével, szárítás után azonban kismértékben csökken (1. táblázat), mégpedig a Na-montmorillonitra jellemző  $d_L$  értékre (DÉKÁNY et al., 1994). A kicserélt Ca-ionokból kis vízdékonyságú  $\text{Ca(DBS)}_2$  molekulák képződnek, melyek adszorbeálódhatnak a montmorillonit külső felületén. Ilyen típusú rendszerek tulajdonságait a Na-montmorillonit és a  $\text{Ca(DBS)}_2$  együttes szerkezete határozza meg. A lamellák közötti különböző szerkezetképzés attól függ, hogy milyen mértékű az anionos tenzid adszorpciója, ahogyan ezt DÉKÁNY et al. (1994) reológiai vizsgálatokkal megállapították.

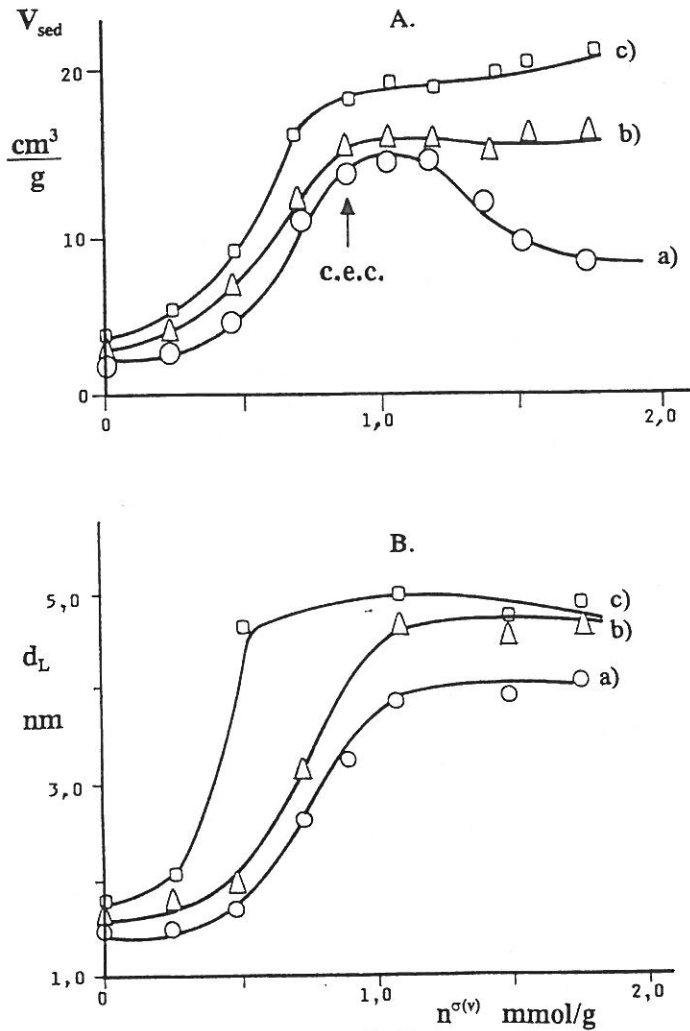
#### *Szerves folyadékok interkalációja tenzidekkel módosított Ca-montmorilloniton*

A rétegszilikátok interlamelláris terét az adszorbeált tenzid kinyitja kisebb méretű szerves molekulák számára is.

A kationos tenziddel hidrofóbizált Ca-montmorillonitban - a felületi alkil-lánc sűrűségétől függően - kisebb-nagyobb mértékű szerves folyadék interkaláció mérhető. Az adszorbeált HDPCl mennyiségének növekedésével toluolban nő a nedvesedés, duzzad és dezaggregálódik, mely alifás alkoholok adagolásával tovább növekedik (3A. ábra). Toluolos szuszpenzióban az üledéktérfogat közepes adszorbeált tenzidmennyiségnél maximális; a csökkenés pedig azért következik be, mert a felületi tenzidmicellák hidrophil részeit a toluol kevésbé nedvesíti és a lamellatömbök dezaggregációja visszaszorul. Az alifás alkoholok adagolása a hidrophil részek nedvesedését segíti elő, erre utal az üledéktérfogat növekedése (3A. ábra).

A HDP-montmorillonit toluolos és alkohol-toluolos szuszpenziókban mért bázislaptávolsága lényegesen nagyobb, mint vizes közegben (3B. ábra), mert a szerves folyadékok interlamelláris folyadékszorpciója az alkil-láncok orientációját megváltoztatja (JASMUND & LAGALY, 1993).

Az anionos tenziddel előállított SDB-montmorillonit szerves közegű szuszpenziója és üledéke a hidrofób tömör részecskékhez hasonlóan viselkedik. A hidrofóbítás növekedésével az üledéktérfogat toluolban kismértékben csökken, mert a növekvő nedvesedés következtében csökken a részecskék közötti adhézió. A micellás adszorpció réteg kialakulása után csökken a nedvesedés és az adhézió ismét növekszik. Alifás alkoholok adagolásával az üledéktérfogat - a HDP-montmorillonitnál tapasztaltakhoz hasonlóan - kismértékben nő.



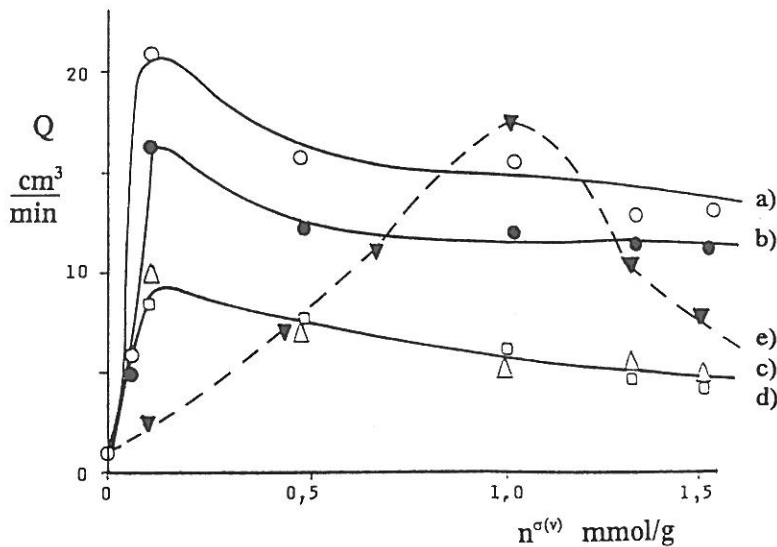
3. ábra

HDP-montmorillonit üledéktérfogata (A) és bázislap távolsága (B) különböző diszperzióközegekben az adszorbeált HDPCl függvényében.  
a) Toluol, b) 5 tf % metanol toluolban, c) 5 tf % etanol toluolban

Mivel az anionos tenzid a montmorillonit külső felületén adszorbeálódik, ennek következtében a szerves molekulák interkalációja is kisebb mértékű, mint kationos tenzidadszorpció után. A toluol molekulái nem épülnek be mérhető mennyiségben a rétegek közötti térbe,  $d_L$  közelítően a légszáraz állapotban mért értékeket mutatja (1. táblázat). Ha a toluolhoz alifás alkoholt adagolunk, akkor a Na-montmorillonit bázislapjai között az alkohol adszorbeálódik, ezért  $d_L$  kis mértékben megnövekszik.

## Üledékek vízáteresztő képessége

Vizsgáltuk az ionos tenzidekkel módosított felületű Ca-montmorillonit és talaj üledékének vízáteresztését. A Ca-montmorillonit üledékének minimális vízáteresztő képessége többszörösére növekszik a felület hidrofóbításának növekedésével (4. és 5. ábra), mert a hidrofób részecskék vízben rosszul nedvesednek és a részecskék közötti nagy adhézió miatt koagulálnak. A tenzidek között az a különbség, hogy az anionos tenzid minimális adszorbeált mennyisége azonos mértékben növeli a vízáteresztést, mint a kationos tenzid közepes mennyisége (4. ábra). Eszerint a vízáteresztés sebességét elsősorban a külső

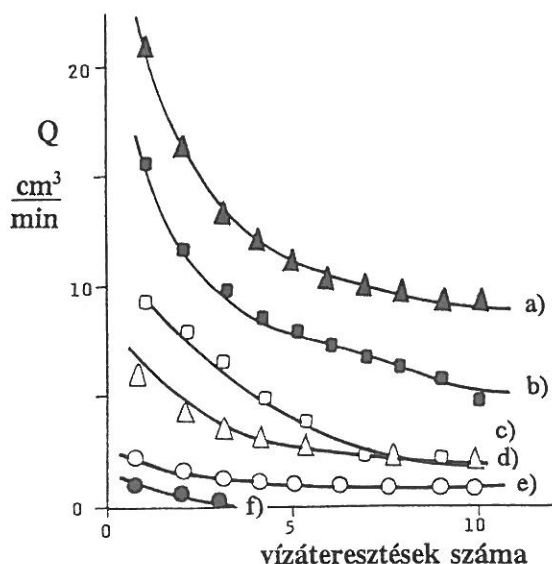


4. ábra

A montmorillonit vízáteresztő képessége az adszorbeált tenzid függvényében. Vízáteresztések száma: a) 1, b) 2, c) 5, d) 8 SDB-montmorillonit, e) 1 HDP-montmorillonit

felületeken adszorbeálódott tenzid befolyásolja. A vízáteresztések számának növelésével a tenzidek deszorpciója miatt a vízáteresztés sebessége - az adszorbeált mennyiségtől függően - különböző mértékben csökken. Az anionos és kationos tenziddel kezelt talajt azonosan vizsgálva megállapítottuk, hogy a Ca-montmorillonitnál tapasztalt tendencia érvényesül.

Az 5. ábrán a maximális vízáteresztő képességgel rendelkező különböző hidrofób anyagok üledékének vízáteresztési sebességét mutatjuk be az áteresztések számának függvényében. Az áteresztések számának növelésével egyértelműen csökken a sebesség, de még a tizedik vízáteresztés után sem éri el a hidrofil részecskékre jellemző értékeket.



5. ábra

Különböző üledékek vízátérésztő képessége a vízátérésztések számának függvényében. a) SDB-montmorillonit, b) HDP-montmorillonit, c) SDB-talaj, d) HDP-talaj, e) talaj, f) Ca-montmorillonit

A kísérleti eredmények egyértelműen mutatják, hogy ionos tenzidek adszorpciója következtében megváltozik a rétegszilikát, illetve a talaj részecskéinek nedvesedése, adhéziója, duzzadása és az üledékek szerkezete, mégpedig a diszperzióközeg minőségétől függően különböző mértékben, s ez jól követhető és értelmezhető az adszorpció és a bázislaptávolság mérésével. A modellvizsgálatok felhívják arra is a figyelmet, hogy agyagásványokban a tenzidek interlamelláris adszorpciója következtében lényegesen nagyobb mennyiségű szerves folyadék adszorbeálódhat, mint hidrofíl agyagásványon. Ennek tanulmányozása különösen fontos a környezetre káros szerves molekulák megkötődési mechanizmusa és eltávolíthatósága szempontjából. A kísérletsor eredményei figyelmeztetnek pl. arra, hogy a talajmosásos tisztítási eljárásnál alkalmazott tenzidek hatásosak ugyan a szennyezés eltávolításában, de a kezelt talajban mosófolyadék maradhat és emiatt a talaj tulajdonságai megváltozhatnak. A talaj állapotának megőrzéséhez és javításához tehát körültekintően kell a környezeti hatásokat elemezni, hogy ezzel a védelmi szabályozásokat is elősegíthessük.



### Összefoglalás

Vizsgáltuk vizes közegben az ionos tenzidek adszorpcióját Ca-montmorilloniton és talajon. Különböző diszperzióközegekben mértük az organofil montmorillonit és a talaj duzzadásképeségét, dezaggregációját, a bázislaptávolságokat és az üledékek vízáteresztő képességét.

A kationos tenzid a montmorillonit külső és belső, az anionos tenzid pedig csak a külső felületén adszorbeálódik. A kationos tenzid adszorpciója után a bázislaptávolság nagymértékben növekszik, az anionos tenzid hatására kismértékben csökken. A montmorilloniton adszorbeálódott tenzid elősegíti a szerves folyadékok interlamelláris beépülését. A hidrofil Ca-montmorillonit és a talaj kismértékű vízáteresztő képessége a tenzidadszorpció után többszörösére növekszik. A kísérleti eredményekből megállapítható, hogy összefüggés van az üledéktérfogat és a vízáteresztő képesség, valamint a tenzidadszorpció és az interlamelláris duzzadás mértéke között.

### Irodalom

- CASES, J. M. & VILLIERAS, F., 1992. Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactant adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces. *Langmuir*. **8**. 1251-1264.
- CSATHÓ P., 1992. K- és P-hatások kukoricában meszes csernozjom talajon. *Agrokémia és Talajtan*. **41**. 241-260.
- DÉKÁNY, I. et al., 1986. Structure and composition of the adsorption layer. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**. 427-431.
- DÉKÁNY, I. et al., 1994. Interaction between ionic surfactants and soil colloids: adsorption, wetting and structural properties. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **95**. 73-90.
- ESUMI, K. et al., 1992. Adsorption of dioctadecyldimethylammonium chloride on silica. *Colloids Surfaces*. **62**. 249-254.
- HUMMEL, D., 1964. Zur Analyse der Tensids. *Tenside*. **1**. 116-125.
- JASMUND, K. & LAGALY, G., 1993. Tonminerale und Tone. Steinkopf Verlag, Darmstadt.
- LAGALY, G. & MALBERG, R., 1990. Disaggregation of colloids. *Colloids Surfaces*. **49**. 11-27.
- LAGALY, G., STANGE, H. & WEISS, A., 1972. Über quasikristalline Strukturen bei der Flockung von Montmorilloniten und die Ausbildung diffuser Ionendoppelschichten in Nitrobenzol. *Kolloid-Z.* **250**. 675-682.
- MAKÓ A. & MÁTÉ F., 1992. Szerves folyadékok beszivárgásának vizsgálata talajoszlopokon. *Agrokémia és Talajtan*. **41**. 214-226.
- SCHROEDER, M., 1990. Der boden im Kreislauf des Wassers. *Wasser und Boden*. **3**. 140-144.
- STOCKMEYER, M. R., 1991. Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites. *Appl. Clay Sci.* **6**. 39-57.
- WEISS, A., 1969. *Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin. 737-781.