

## WPLYW SUBSTRATU KERATYNO-KORO-MOCZNIKOWEGO NA ZWILŻALNOŚĆ GLEBY BRUNATNEJ WYTWORZONEJ Z LESSU\*

Z. Sokołowska, E. Żurawska, M. Hajnos, T. Wolski<sup>1</sup>

Instytut Agrofizyki Polskiej Akademii Nauk  
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27  
e-mail: zosia@maja.ipan.lublin.pl

<sup>1</sup>Zakład Farmakognozji, Akademia Medyczna  
ul. Peowiaków 12, 20-007 Lublin

**Streszczenie.** W pracy badano wpływ substratu nawozowego keratyno-koro-mocznikowego na zwilżalność i swobodną energię powierzchniową gleby brunatnej wytworzonej z lessu. Do gleby dodawano substrat KKM, w dawkach od 5 do 50% wagowych. Metodę penetracji cieczy w wąskiej kolumnie proszku umieszczonego w szklanej kapilarze tzw. metodą TCW (thin column wicking) zastosowano do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych oraz kąta zwilżania. Do pomiarów użyto n-oktan i n-dekan oraz wodę i formamid. Do wyliczania swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych zastosowano zmodyfikowane równanie Washburn'a. Generalnie, czasy zwilżania próbek cieczami polarnymi były dłuższe, a n-alkanami krótsze. Dla n-oktanu, wykresy zależności  $x^2=f(t)$  zawierały się pomiędzy prostą dla próbki kontrolnej (gleby brunatnej) i dla próbki z największą zawartością preparatu KKM. Najkrótsze czasy zwilżania stwierdzono dla próbek z wyższymi dawkami KKM. Odwrotną zależność stwierdzono dla wody. Kąty zwilżania mieściły się w przedziale od 8 do 24° i były najmniejsze dla próbki kontrolnej, a największe dla gleby z dodatkiem 50% wagowych granulatu. Podobnym zmianom uległa także składowa dyspersyjna  $\gamma_i^{LW}$ , która zawierała się w granicach od 39 do 45 mJ/m<sup>2</sup>. Wszystkie analizowane wskaźniki zwilżalności, tj. wzrost całkowitej energii powierzchniowej, jej składowej dyspersyjnej, kąta zwilżania i pracy rozpyływania oraz obniżenie jej składowej elektrono-donorowej wskazywały na wzrost hydrofobowości powierzchni gleby pod wpływem dodatku substratu nawozowego KKM.

**Słowa kluczowe:** zwilżalność, kąt zwilżania, energia powierzchniowa, substrat nawozowy keratyno-koro-mocznikowy KKM, gleba.

\* Praca wykonana częściowo w ramach projektu badawczego Nr 6 P04G 032 20 finansowanego przez KBN

## WSTĘP

Jedno z największych zagrożeń dla powierzchni Ziemi stanowią obecnie różnego typu i rodzaju odpady. Odpady nieprzydatne dla przemysłu często stanowią bogate źródło wielu pierwiastków dla rolnictwa. Wiele z tych pierwiastków jest odzyskiwanych i wykorzystywanych do produkcji nawozów, które mogą mieć zastosowanie do poprawy nie tylko struktury, ale i właściwości fizykochemicznych gleby. Jednym ze szczególnie uciążliwych odpadów są kora drzewna oraz odpady przemysłu jajczarsko-drobiarskiego i mięsnego, nazywane skleroproteidami. Zarówno kora drzew, jak i skleroproteidy, są źródłem materii organicznej, dlatego podjęto badania nad przetworzeniem ich na środki nawozowe w postaci granulatów koro-mocznikowego, keratyno-mocznikowego i keratyno-koro-mocznikowego [12-15]. W trakcie eksploatacji nawozy takie ulegają różnym przemianom chemicznym i biologicznym, w tym również procesom rozpuszczania i wymywania z nich różnych związków [15,19]. Łatwo rozpuszczalne związki organiczne mogą następnie ulegać sorpcji na cząstkach innych ciał stałych obecnych w glebie i powodować zmiany ich zwilżalności.

Właściwości hydrofilowo-hydrofobowe ciała stałego określają nie tylko zwilżalność, ale również decydują o jego hydrofizycznych właściwościach. Ciecz na powierzchni ciała stałego może się bardziej lub mniej rozptywać. Zależy to od sił międzycząsteczkowych ciała stałego i cieczy. Miara hydrofobowości lub hydrofilności powierzchni ciała stałego mogą być: kąt zwilżania ( $\theta$ ), swobodna energia międzyfazowa ( $\Delta G_{ij}$ ) albo praca rozptywania ( $W_S$ ).

W ujęciu termodynamicznym wielkość swobodnej energii powierzchniowej równa jest pracy (energii) potrzebnej do utworzenia  $1 \text{ cm}^2$  nowej powierzchni i wyrażana jest w  $\text{mJ/m}^2$ . Wielkość energii powierzchniowej  $\gamma_i$  zależy od rodzaju sił występujących na powierzchni ciała stałego. Według Fowkes'a [6,7] energię powierzchniową można wyrazić jako sumę napięć powierzchniowych, pochodzących od działania poszczególnych sił. Natomiast Van Oss i współ. [16,17] przedstawili model napięcia powierzchniowego i swobodnej energii powierzchniowej jako sumę dwu składowych: dyspersyjnej Lifshitz-van der Waalsa (LW)  $\gamma_i^{LW}$  oraz kwasowo-zasadowej Lewisa (AB)  $\gamma_i^{AB}$ . Model van Oss'a jest modelem aktualnie obowiązującym w chemii fizycznej. Wszystkie ciała stałe wykazują oddziaływania apolarne LW ( $\gamma_i^{LW} > 0$ ). Składowa AB swobodnej energii powierzchniowej określa kwasowo-zasadową aktywność powierzchni materiału. Wyróżnia się tu dwa rodzaje komplementarnych oddziaływań, elektrono-akceptorowy  $\gamma_i^+$  oraz elektrono-donorowy  $\gamma_i^-$ .

W pracy podjęto badania dotyczące wpływu substratu keratyno-koro-mocznikowego (KKM) na zwilżalność gleby brunatnej wytworzonej z lessu.

## MATERIAŁY I METODYKA

Badania prowadzono na glebie brunatnej wytworzonej z lessu, pobranej z głębokości 5-25cm z poziomu  $A_p$  (zawartość frakcji o rozmiarach w mm: 1-0,=12%, 0,1- 0,02 = 47%, 0,02 - 0,002 = 24%, <0,002 = 17%,  $pH_{H_2O}$ = 7,66,  $pH_{KCl}$ = 6,38, węgiel organiczny = 0,4%). Substrat keratyno-koro-mocznikowy (KKM) jest preparatem handlowym, produkowanym przez PPH HIMAL w Łodzi. Substrat KKM ma postać brunatnych, dość twardych granulek, wolno rozpuszczających się w wodzie i przybierających, po kilku godzinach moczenia, postać galaretowatej masy. Do powietrznie suchej, przesianej przez sito o średnicy oczek 1mm gleby dodawano substrat KKM, w dawkach od 5 do 50% wagowych. Substrat dodawano po uprzednim roztarciu go w moździerzu. Próbką kontrolną była gleba brunatna.

Metodę penetracji cieczy polarnych i apolarnych w wąskiej kolumnie proszku umieszczonego w szklanej kapilarze tzw. metodę TCW (thin column wicking) zastosowano do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych oraz kąta zwilżania [3-5]. Pomiary prędkości penetracji cieczy przeprowadzono w teflonowych komorach, stosowanych w chromatografii cienkowarstwowej, przystosowanych do rurek o długości 10 cm. Prędkość penetracji cieczy mierzono na próbkach suchych i uprzednio nasyconych parami wybranych cieczy polarnych oraz apolarnych. Do pomiarów użyto wodę i formamid (ciecze polarne) oraz n-oktan i n-dekan (ciecze apolarne). W Tabeli 1 zamieszczono parametry  $\eta$ ,  $\gamma_j$ ,  $\gamma_j^{LW}$ ,  $\gamma_j^-$  oraz  $\gamma_j^+$ , charakteryzujące ciecze stosowane do pomiarów.

**Tabela 1.** Parametry charakteryzujące ciecze stosowane do pomiarów: lepkość  $\eta$ , napięcie powierzchniowe  $\gamma_j$ , składowa Lifshitz'a-van der Waalsa  $\gamma_j^{LW}$ , składowa elektrono-donorowa  $\gamma_j^-$  oraz składowa elektrono-akceptorowa  $\gamma_j^+$

**Table 1.** Parameters of polar and apolar liquids used to experiments: viscosity  $\eta$ , surface tension  $\gamma_j$ , Lifshitz'a-van der Waals  $\gamma_j^{LW}$ , electron-donor  $\gamma_j^-$  and electron-acceptor  $\gamma_j^+$  components of the surface tension

Ciecz	$\eta$ Ns/m <sup>2</sup>	$\gamma_j$ mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_j^{LW}$ mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_j^+$ mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_j^-$ mJ/m <sup>2</sup>
n-oktan	0,542	21,8	21,8	0	0
n-dekan	0,920	23,9	23,9	0	0
woda	1,005	72,8	21,8	25,5	25,5
formamid	3,783	58,0	39,0	2,28	39,6

Do wyliczania swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych zastosowano zmodyfikowane równanie Washburn'a [5], które wiąże prędkość penetracji cieczy ze zmianami swobodnej energii towarzyszącym procesowi penetracji:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G,$$

gdzie  $x$  jest odległością przemieszczania się cieczy,  $R$  względnym promieniem cylindrycznej kapilary,  $t$  czasem potrzebnym do osiągnięcia odległości  $x$ ,  $\eta$  lepkością cieczy, a  $\Delta G$  jest zmianą swobodnej energii towarzyszącej zastąpieniu jednostkowej powierzchni granicy faz ciało stałe-gaz granicą ciało stałe-ciecz w czasie przemieszczania się cieczy w porowatej warstewce ciała stałego. Przy założeniu, że ciało stałe jest w równowadze z parami n-alkanu oraz przyjmując tabelaryczne wartości parametrów  $\eta$ ,  $\gamma_j$ ,  $\gamma_j^{LW}$ ,  $\gamma_j^-$  oraz  $\gamma_j^+$  dla cieczy, oblicza się wartość względnego promienia  $R$ :

$$R = \frac{2\eta x^2}{t\gamma_j},$$

a następnie z szybkości penetracji n-alkanu po suchej powierzchni ciała stałego wyznacza się składową apolarną Lifshitz-van der Waals'a  $\gamma_i^{LW}$  z równania:

$$\gamma_i^{LW} = \frac{\eta^2 x^4}{R^2 t^2 \gamma_j} + \frac{2\eta x^2}{Rt} + \gamma_j.$$

Dla określenia składowych polarnych ciała stałego stosowano dwie ciecze polarne i z układu dwóch równań obliczano  $\gamma_i^-$  oraz  $\gamma_i^+$ .

Dla wody:

$$\Delta G_{b(w)} - \Delta G_{p(w)} = 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_{j(w)}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_{j(w)}^-} + 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_{j(w)}^+} - 2\gamma_{j(w)}$$

Dla formamidu:

$$\Delta G_{b(f)} - \Delta G_{p(f)} = 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_{j(f)}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_{j(f)}^-} + 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_{j(f)}^+} - 2\gamma_{j(f)},$$

gdzie  $\Delta G_b$  - zmiana swobodnej energii w dla suchej powierzchni ciała stałego, a  $\Delta G_p$  - zmiana swobodnej energii dla powierzchni nasyconej parami cieczy.

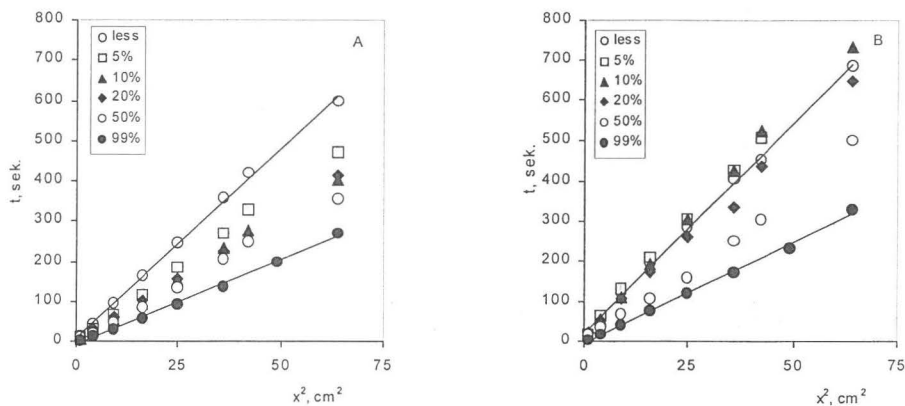
## WYNIKI I DYSKUSJA

Prędkości penetracji cieczy na próbkach suchych i uprzednio nasyconych parami wybranych cieczy polarnych i apolarnych przedstawiono w postaci zależności  $x^2=f(t)$ . Rys. 1A i 1B oraz Rys. 2A i 2B są ilustracją tej zależności dla wybranych próbek gleby brunatnej modyfikowanej dodatkiem substratu keratyno-koro-mocznikowego. We wszystkich przypadkach otrzymano zależności prostoliniowe, o wysokich współczynnikach korelacji liniowej ( $0,980 < R^2 < 0,999$ ). Na wykresach wyraźnie widać zróżnicowanie w czasach zwilżania dla próbek gleby brunatnej modyfikowanej substratem KKM. Generalnie, czasy zwilżania próbek cieczami polarnymi były dłuższe (Rys. 2A i 2B), a n-alkanami krótsze (Rys. 1A i 1B). W przypadku zwilżania próbek glebowych n-alkanami czasy zwilżania praktycznie nie zależały od stanu powierzchni materiału, tzn. o tego, czy próbka była sucha, czy też wcześniej kontaktowana z parami n-alkanu (Rys. 1A i 1B). Natomiast w przypadku cieczy polarnych czas penetracji (zwilżania) był zdecydowanie większy dla próbek suchych (Rys. 2B). Dla cieczy apolarnych, w naszym przypadku dla n-oktanu, wykresy zależności  $x^2=f(t)$  zawierały się pomiędzy prostą dla próbki kontrolnej (gleby brunatnej) i dla próbki z największą zawartością preparatu KKM (Rys. 1A i 1B). Najkrótsze czasy zwilżania stwierdzono dla próbek z wyższymi dawkami KKM. Odwrotną zależność stwierdzono dla cieczy polarnych, w naszym przypadku dla wody (Rys. 2A i 2B).

Obliczone kąty zwilżania i składowe swobodnej energii powierzchniowej gleby brunatnej modyfikowanej granulatem KKM zamieszczono w Tabeli 2. Jak wynika z analizy danych zawartych w Tabeli 2 preparat KKM zmieniał wyraźnie kąty zwilżania i wielkości swobodnej energii powierzchniowej badanej gleby brunatnej.

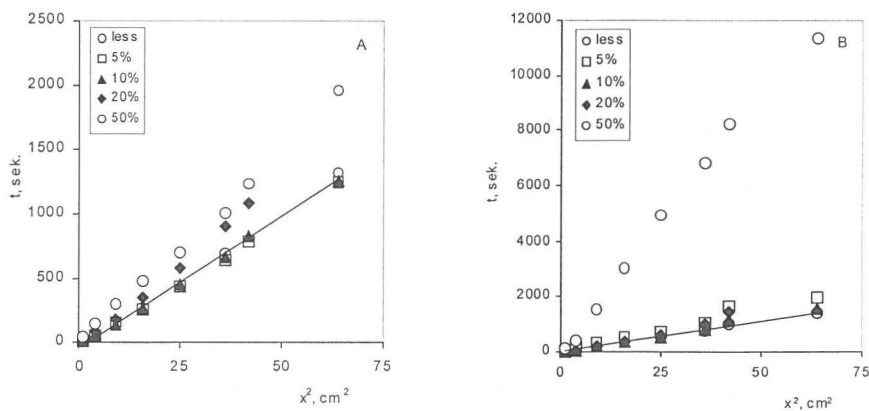
Obliczone kąty zwilżania mieściły się w przedziale od  $8^\circ$  do  $24^\circ$  i były najmniejsze dla próbki kontrolnej, a największe dla gleby z dodatkiem 50% wagowych granulatu. Podobnym zmianom uległa także składowa dyspersyjna  $\gamma_i^{LW}$ . Zawierała się ona w granicach od 39 do 45 mJ/m<sup>2</sup> dla próbek modyfikowanych substratem KKM, natomiast dla substratu KKM wynosiła prawie 50 mJ/m<sup>2</sup>. Wzrost oddziaływań Lifshitz'a-van der Waals'a może świadczyć o zmianie charakteru tych próbek na bardziej hydrofobowy. Obserwowane zmiany obu parametrów w niewielkim stopniu zależały od wielkości dawki granulatu KKM w glebie. Także składowa elektrono-donorowa  $\gamma_i^-$  była największa dla próbki kontrolnej, a jej obniżenie również nie było proporcjonalne do wielkości dawki KKM. Jak wynika z Tabeli 2 wartość tej składowej była bardziej zróżnicowana i w większym stopniu zależała od wielkości dawki granulatu KKM w glebie. Również i to spostrzeżenie sugeruje bardziej hydrofobowy charakter badanego

materiału. Jak podaje van Oss [16,17] (dla powierzchni tlenków) składowa elektrono-donorowa wynosząca  $27,9 \text{ mJ/m}^2$  jest granicą pomiędzy powierzchnią hydrofilową i hydrofobową. Według tego kryterium badane próbki posiadały powierzchnię hydrofobową w porównaniu do kontrolnej gleby.



**Rys. 1.** Zależność czasów zwilżania n-oktanem badanych próbek glebowych od kwadratu drogi zwilżania. A - powierzchnia kontaktowana z parami cieczy, B - powierzchnia sucha.

**Fig. 1.** Penetration times of n-octane into investigated soil samples versus squared distance of thin layer. A - precontacted surface, B - bare surface.



**Rys. 2.** Czasy zwilżania wodą badanych próbek glebowych od kwadratu drogi zwilżania. A – powierzchnia kontaktowana z parami cieczy, B - powierzchnia sucha.

**Fig. 2.** Penetration times of water into investigated soil samples versus squared distance of thin layer. A - precontacted surface, B - bare surface.

**Tabela 2.** Kąt zwilżania i składowe swobodnej energii powierzchniowej gleby brunatnej modyfikowanej granulatem KKM**Table 2.** Contact angle and components of the surface free energy of brown soil with the keratin-bark-urea compost KKM

Próbka	$\gamma_i^{LW}$ mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_i^+$ mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_i^-$ mJ/m <sup>2</sup>	** $\gamma_i^{AB}$ mJ/m <sup>2</sup>	** $\gamma_i^{TOT}$ mJ/m <sup>2</sup>	$\theta$ Deg	$W_S$ mJ/m <sup>2</sup>
gleba (kontrola)	38,95	0,11	65,52	5,37	44,19	8,12	-4,09
gleba+5% KKM	40,87	0,19	62,05	6,87	47,39	16,48	-8,38
gleba+10% KKM	42,73	0,04	56,87	3,02	45,75	19,10	-13,54
gleba+20% KKM	45,01	0,07	51,29	3,79	48,80	21,34	-13,40
gleba+50% KKM	44,23	0,06	48,42	3,41	47,64	24,09	-13,21
KKM*	49,42	n.o	n.o	n.o	n.o	98,68	n.o

\*Jeżeli zawartość związków organicznych (próchnicznych) w glebie przekracza 40%, pomiar szybkości zwilżania można wykonać tylko cieczami apolarnymi, ponieważ w takich warunkach ciecze polarne nie penetrują w porowatą warstwę gleby. W związku z tym, dla takich materiałów, techniką zwilżania n-alkanem można wyznaczyć tylko składową dyspersyjną  $\gamma_i^{LW}$ . Stosując postępowanie zaproponowane przez Fowkes'a [7] i Zisman'a [18] obliczono przewidywany kąt zwilżania wody dla preparatu KKM.

$$**\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ + \gamma_i^-)^{1/2}; **\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB}$$

Całkowitą zwilżalność ciała stałego przez ciecz można rozpatrywać jako proces etapowy zachodzący poprzez adhezję cieczy do ciała stałego, jego immersję i w końcu rozplýwanie się cieczy po powierzchni ciała stałego. Praca rozplýwania się cieczy  $W_S$  może być także wielkością określającą hydrofobowość powierzchni. Ujemna wartość  $W_S$  wskazuje, że woda nie zwilża powierzchni, czyli jest ona hydrofobowa. Wartość pracy zwilżania badanej gleby z substratem nawozowym (Tab. 1) zmieniała się dość znacznie wraz ze wzrostem dawki preparatu. Była ona bardziej ujemna dla próbek z większą zawartością substratu KKM, co może być potwierdzeniem hydrofobowego charakteru powierzchni. Podobne wyniki otrzymał Hajnos [8] badając zwilżalność utworów mineralno-organicznych, próchnic leśnych oraz torfów.

Jak wiadomo równowagę sił powierzchniowych, tj. zwilżalność na granicy faz ciało stałe-ciecz, określa równanie Younga [1]. Z tego równania wynika, że dla  $\cos\theta=1$  następuje całkowita zwilżalność ciała stałego, gdy  $0<\cos\theta<1$  czyli  $0^\circ<\theta<90^\circ$  zwilżalność jest częściowa, a gdy  $-1<\cos\theta<0$  czyli  $\theta>90^\circ$  to występuje

brak zwilżalności. Według tego kryterium badane próbki gleby brunatnej modyfikowanej preparatem KKM charakteryzowały się częściową zwilżalnością (były częściowo hydrofilowe). Obecny w glebie substrat nawozowy powodował wzrost wartości kąta zwilżania, co świadczyło o mniejszej zwilżalności badanej gleby, jednak nadal powierzchnia jej była hydrofilowa, lecz w mniejszym stopniu niż gleba kontrolna. Natomiast preparat KKM posiadał właściwości zdecydowanie hydrofobowe (kąta zwilżania  $\theta > 90^\circ$ ), inaczej mówiąc powinien wykazywać praktycznie brak zwilżalności. Jednak jak wynika z badań Żurawskiej [19] substrat KKM ulegał w środowisku wodnym, przynajmniej częściowo, rozpuszczaniu i wymywaniu. Ponadto obecne w trakcie procesu technologicznego różne substancje chemiczne, w tym także związki łatwo rozpuszczalne w wodzie, mogą przechodzić do produktu końcowego i wpływać na jego właściwości [15]. Badania prowadzone przez Tschapka i współ. [10] wykazały, iż już minimalne ilości związków organicznych powodują wyraźne zmiany we właściwościach hydrofilowych ziaren piasku.

Na podstawie uzyskanych danych (Tab. 2) można stwierdzić, że swobodna energia powierzchniowa gleby brunatnej, modyfikowanej substratem nawozowym keratyno-koro-mocznikowym była rezultatem oddziaływań apolarnych i polarnych, wynikających z obecności substancji organicznych o różnych grupach funkcyjnych (-OH, -CO, -COOH) oraz składników mineralnych. Udział oddziaływań elektronodonorowych ( $\gamma_i^-$ ) w swobodnej energii powierzchniowej był wyższy niż oddziaływań dyspersyjnych ( $\gamma_i^{LW}$ ) i znacznie wyższy niż oddziaływań elektronoakceptorowych ( $\gamma_i^+$ ). Źródłem parametru elektronodonorowego były oddziaływania elektronów  $\pi$  (pierścienie aromatyczne) oraz grupy -OH i -CO. Natomiast źródłem parametru elektronoakceptorowego były grupy -COOH. Z tego wynika, że charakter powierzchni badanej gleby lessowej modyfikowanej substratem KKM zależał także od obecności tlenkowych i aromatycznych związków. Badania Wolskiego i współ. [15], Wagnerowej i współ. [11] oraz Bowanki [2] wykazały istnienie w preparatach KKM, między innymi, fenolokwasów, polifenoli, amin I rzędowych, aminokwasów zawierających siarkę, czy związków typu kwasy humusowe. W trakcie procesu technologicznego otrzymywania preparatów KKM istnieje możliwość oddziaływania produktów degradacji kory z produktami degradacji keratyny i powstawania złożonych połączeń typu aminokwas-polifenol, aminokwas-fenolokwas, czy nawet kompleksów ligninowo-białkowych. Związki te posiadają wymienione wyżej grupy funkcyjne, które modyfikują oddziaływania dyspersyjne oraz polarne i w rezultacie zmieniają energię powierzchniową gleby. Pomimo potencjalnie dużej ilości grup funkcyjnych, będących źródłem parametru elektronodonorowego, organiczny



substrat nawozowy KKM powodował wzrost właściwości hydrofobowych powierzchni badanej gleby. Powyższe spostrzeżenie pozwoliło na wysunięcie hipotezy, że dodany do gleby organiczny substrat nawozowy neutralizował, przynajmniej częściowo, jej powierzchniowe grupy polarne, poprzez powstanie wiązania wodorowego pomiędzy tymi grupami obecnymi w glebie i w substracie KKM. Ponadto duże cząsteczki, a zwłaszcza połączenia typu aminokwas-polifenol, aminokwas-fenolokwas, czy kompleksy ligninowo-białkowe mogły utrudniać lub nawet blokować dostęp cząsteczek wody do powierzchni. Szacunkowe wyliczenia ilości grup hydroksylowych, znajdujących się na powierzchni gleby modyfikowanych substratem nawozowym KKM wykazały, że na powierzchni  $1 \text{ nm}^2$  gleby lessowej (próbka kontrolna) znajdowało się 3,95 grup OH, zaś dla kolejnych próbek 3,74; 3,43; 3,09 i 2,92 (odpowiednio dla próbek gleby z 5, 10, 20 i 50% wagowych KKM) grup OH, oddziałujących jako elektrono-donorowe. Tak więc można przyjąć, iż powyższą dane potwierdziły hipotetyczny mechanizm obniżania zwilżalności gleby brunatnej przez granulaty KKM. Wyliczenia ilości grup OH przeprowadzono analogicznie do obliczeń przedstawionych przez Hołysz [9] dla powierzchni żelu krzemionkowego.

#### WNIOSKI

1. Zwilżanie wodą i cieczami organicznymi gleby brunatnej z granulatem KKM wykazały istnienie ścisłej zależności pomiędzy czasem zwilżania a rodzajem badanej próbki. Prostoliniowe zależności drogi od czasu  $x^2=f(t)$  miały wysoki współczynnik korelacji,  $R^2 = 0,9$ .
2. Wszystkie analizowane wskaźniki zwilżalności, tj. wzrost całkowitej energii powierzchniowej, jej składowej dyspersyjnej, kąta zwilżania i pracy rozplývania oraz obniżenie jej składowej elektrono-donorowej wskazywały na wzrost hydrofobowości powierzchni gleby pod wpływem dodatku substratu nawozowego KKM.

#### PIŚMIENNICTWO

1. **Adamson W.A.:** Physical Chemistry of Surfaces. 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, N.Y., 1982.
2. **Bowanko G.:** Próba rozdziału kwasów fenolowych zawartych w granulacie keratyno-koromocznikowym przy użyciu kapilarnej elektroforezy strefowej. Acta Agrophysica 38, 29-35, 2000.
3. **Chibowski E.:** Solid surface free energy components determination by thin-layer-wicking technique. J. Adhesion Sci. Technol., 6, 1069-1090, 1992.

4. **Chibowski E., Gonzales-Caballero F.:** Theory and practice of thin layer wicking. *Langmuir*, 9, 330, 1993.
5. **Chibowski E., Holysz L.:** Use of the Washburn equation for surface free energy determination. *Langmuir*, 8, 710-716, 1992.
6. **Fowkes F.M.:** Attractive forces at interface. *Ind. Eng. Chem.*, 56, 12-40, 1964.
7. **Fowkes F.M.:** *Hydrophobic Surfaces*, Acad. Press, N.Y., London, 1969.
8. **Hajnos M.:** Energia powierzchniowa i wielkości jej składowych jako parametry określające zwilżalność i stan agregacyjny wybranych minerałów ilastych i gleb. *Acta Agrophysica*, 17, 1999.
9. **Holysz L.:** The effect of thermal treatment of silica gel on its surface free energy components. *Colloid Surface A*, 134, 321-329, 1998.
10. **Tschapek M., Wasowski C., Falasca S.:** Character and change in the hydrophilic properties of quartz sand. *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.*, 146, 295-301, 1983.
11. **Wegner K., Gonet S.S., Wolski T.:** Właściwości materii organicznej kompostów keratynokoro-mocznikowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 411, 249-258, 1993.
12. **Wolski T.:** Wykorzystanie odpadów przemysłowych do otrzymywania preparatów próchnicopodobnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 315, 325-340, 1986.
13. **Wolski T., Gliński J.:** Organiczne odpady przemysłowe i ich przetwarzanie na użyteczne rolniczo preparaty. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 370, 12-20, 1989.
14. **Wolski T., Gliński J.:** Modyfikacja odpadowej kory i keratyny w technologii produkcji nawozów organiczno-mineralnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 437, 353-357, 1996.
15. **Wolski T., Gliński J., Orlikowski L.B.:** Zmodyfikowane struktury ligninowo-celulozowe i keratynowe oraz możliwości ich zastosowania w nawożeniu i ochronie roślin. *Postępy Nauk Roln.*, 1, 107-116, 1997.
16. **van Oss C.J.:** *Interfacial Forces in Aqueous Media*. Marcel Dekker, Inc., N.York, 1994.
17. **van Oss C.J., Chaudbury M.K., Good R.J.:** Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev.*, 88, 927-941, 1988.
18. **Zisman W.A.:** Influence of constitution on adhesion. *Ind. Eng. Chem.*, 55, 18-38, 1963.
19. **Żurawska E.:** Wpływ substratu nawozowego węglowo-keratynokorowego z mocznikiem syntetycznym na wybrane właściwości fizykochemiczne gleby. Praca magisterska, IA PAN w Lublinie, 2001.

## INFLUENCE OF KERATIN-BARK-UREA COMPOST ON WETTABILITY OF THE BROWN SOIL FORMED FROM LOESS

Z. Sokołowska, E. Żurawska, M. Hajnos, T. Wolski<sup>1</sup>

Institute of Agrophysics PAS, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27

<sup>1</sup>Department of Inorganic Chemistry, Medical University, ul. Peowiaków 12, 20-007 Lublin

**Summary.** Influence of keratin-bark-urea compost on the wettability and surface free energy of brown soil was investigated. The keratin-bark-urea compost (KKM) was added to soil in doses from 5 to 50 weight percent. The thin column wicking method was used for determination of the contact angle and the surface free energy. This method is based on liquid penetration in porous solid layer deposited in a glass capillary. For this purpose measurements of the penetration rate of n-alkanes (n-octane and n-decane), water and formamide were carried out. Surface free energy components for soil with KKM were determined using Washburn equation. In general, the wicking rates for polar liquids were higher than for n-alkanes. In the case of n-octane the plots of square penetration distance ( $x^2$ ) versus time ( $t$ ) was linear and was delimited by the corresponding plots for the check probe (i.e. for initial soil sample) and by the plot for the soil with the highest dose of KKM. The lowest wicking rate was observed for soil samples modified with the highest content of KKM compost. The opposite effect of KKM addition was found for water. The determined values of the contact angle ranged from 8 to 24° and were the lowest for the check sample and the highest - for the sample containing 50 weight percent of KKM. Similar changes were observed in the case of apolar component of the surface free energy,  $\gamma_i^{LW}$ , which ranged from 39 to 45 mJ/m<sup>2</sup>. The behaviour of all analysed wettability characteristics, i.e. an increase of the total surface free energies and the contributions arising from dispersion forces, changes in the values of contact angles and in the values of the work of spreading (and lowering the electron-donor contribution to the work of spreading, in particular) indicated that the addition of KKM increased hydrophobic character of the investigated samples.

**Key words:** wettability, contact angle, surface free energy, keratin-bark-urea compost KKM, soil.