

**EWA PORA, JAROSŁAW KASZUBKIEWICZ*,
DOROTA KAWAŁKO**

**WPŁYW KATIONÓW JEDNO- I DWUWARTOŚCIOWYCH
ORAZ ZASOLENIA ROZTWORU NA WŁAŚCIWOŚCI
SORPCYJNE WYBRANEGO SUPERABSORBENTU**

Streszczenie

Główną zaletą superabsorbentów (SAPów) jest zdolność pęcznienia i magazynowania roztworów. Istnieją czynniki, które znacznie ograniczają zdolności absorpcyjne superabsorbentów. Należą do nich m.in. występowanie w roztworze kationów dwuwartościowych oraz zasolenie. Celem badań było określenie wpływu jonów jedno- i dwuwartościowych oraz stopnia zasolenia roztworu na właściwości sorpcyjne superabsorbentu o nazwie handlowej Aquarorb 3005 KL.

Słowa kluczowe: superabsorbent, sorpcja, kationy, zasolenie

WSTĘP

Główną zaletą superabsorbentów (SAPów) jest zdolność pęcznienia i magazynowania roztworów w ilości przekraczającej setki razy wagę SAPu w stanie suchym [Zheng i in., 2007].

Pod względem chemicznym superabsorbenty są hydrofilowymi, luźno usieciowanymi polimerami [Dąbrowska, Lejcuś, 2012]. Zdolność absorpcji wody, roztworów, nawozów, a także leków sprawiły, że substancje te znalazły zastosowanie m.in. w rolnictwie i ogrodnictwie, produkcji materiałów higienicznych, medycynie, zabezpieczeniach przeciwozryjnych i rekultywacji [Zhang i in., 2006; Lejcuś i in., 2008; Bereś, Kołodkowska, 1992].

W rolnictwie, ogrodnictwie i rekultywacji rola superabsorbentów polega przede wszystkim na dostarczeniu roślinom niezbędnej do życia wody w okresie suchym lub na obszarach, na których występuje jej deficyt (większość roślin może wykorzystać nawet 90% wody związanej w SAPie), oraz zapobieganie wypłukiwaniu z gleby związków nawozowych, których również superabsorbenty mogą być nośnikami [Lejcuś i in., 2008; Jhurry, 1997]. Oprócz korzyści związanych ze zwiększeniem retencji wody w glebie należy wymienić pozy-

tywny wpływ SAPów na strukturę gleby [Dąbrowska, Lejcuś, 2012] poprzez wielokrotne cykle pęcznienia i skurczu SAPu (pęcznienie SAPu odbywa się w wyniku absorpcji roztworu, natomiast skurcz jest wynikiem pobierania wody przez rośliny) [Lejcuś i in., 2008].

Dodatkową zaletą superabsorbentów jest ich biodegradowalność, co jest bardzo ważną cechą z punktu widzenia ochrony środowiska [Zhang i in., 2006]. Wprowadzony do gleby SAP po upływie 5-7 lat ulega biodegradacji, rozkładając się na amon, dwutlenek węgla i wodę [Dhodapkar i in., 2009].

Niestety istnieją czynniki, które znacznie ograniczają zdolności absorbcyjne superabsorbentów. Należą do nich m.in. występowanie w roztworze kationów dwuwartościowych oraz zasolenie [Foster, Gary, 1990].

Celem badań było określenie wpływu jonów jedno- i dwuwartościowych oraz stopnia zasolenia roztworu na właściwości sorpcyjne superabsorbentu o nazwie handlowej Aquarorb 3005 KL.

OBIEKT I METODY BADAŃ

Doświadczenie przeprowadzono w pięciu powtórzeniach z wykorzystaniem superabsorbentu o nazwie handlowej Aquasorb 3005 KL, który jest usieciwionym kopolimerem akryloamidu z akrylanem potasu. Według producenta absorpcja tego superabsorbentu w wodzie demineralizowanej wynosi $300 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$.

Superabsorbent nawilżano wodą destylowaną oraz roztworami soli: NaCl (o stopniu zasolenia 226, 550 i $1200 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) i MgCl_2 (o stopniu zasolenia 226, 550 i $1200 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Przewodność właściwa rzędu $226 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ odpowiada wartościom dla roztworu glebowego pobranego z poziomu akumulacyjnego (A) gleby należącej do typu gleb rdzawych (podtypu gleb rdzawych typowych) o składzie granulometrycznym piasku słabogliniastego. Przewodność właściwa rzędu $550 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ odpowiada wartości dla roztworu glebowego pobranego z poziomu akumulacyjnego (A) gleby należącej do typu czarnych ziem (podtypu czarnych ziem typowych) [Systematyka gleb Polski, 2011] o składzie granulometrycznym gliny średniej pylastej, przy zastosowaniu podciśnienia 20-50 kPa. Przewodność właściwa rzędu $1200 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ jest wartością ekstremalną, niewystępującą naturalnie w glebach, jednakże może wystąpić na terenach poprzemysłowych.

Glebę pobrano na polu ornym w rejonie stacji doświadczalnej UP Swojec. Roztwór pozyskiwano przy zastosowaniu podciśnienia 20 kPa.

Zasolenie roztworów (przewodnictwo właściwe) określono konduktometrycznie – zgodnie z normą ISO 11265. Ze względu na bardzo dużą chłonność badanego superabsorbentu, waga suchego SAPu wynosiła 0,1g. Superabsorbent nawilżano metodą swobodnego podsiąku poprzez umieszczenie suchego SAPu w pierścieniu PCV o średnicy 7,5 cm, zabezpieczonego od spodu łatwo prze-

puszczającym roztwory materiałem, dzięki czemu możliwy był swobodny dostęp roztworu do każdej grudki SAPu.

WYNIKI

Średnią absorpcję roztworów NaCl i MgCl₂ (w przeliczeniu na 1 g suchego SAPu), w wybranych wariantach zasolenia przedstawiono w tabeli nr 1 oraz porównano na wykresach nr 1 i 2.

Tab. 1. Absorpcja wody destylowanej oraz roztworów soli jedno- i dwuwartościowych w różnych wariantach zasolenia

Tab. 1. Absorption of distilled water and mono- and divalent saline solutions in various salinity

| Zasolenie [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] | Średnia absorpcja roztworu w przeliczeniu na 1g SAPu [$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$] | | |
|---|--|-------|-------------------|
| | Woda destylowana | NaCl | MgCl ₂ |
| 4 | 298,9 | - | - |
| 226 | - | 201,6 | 162,3 |
| 550 | - | 151,0 | 95,7 |
| 1200 | - | 108,0 | 38,9 |

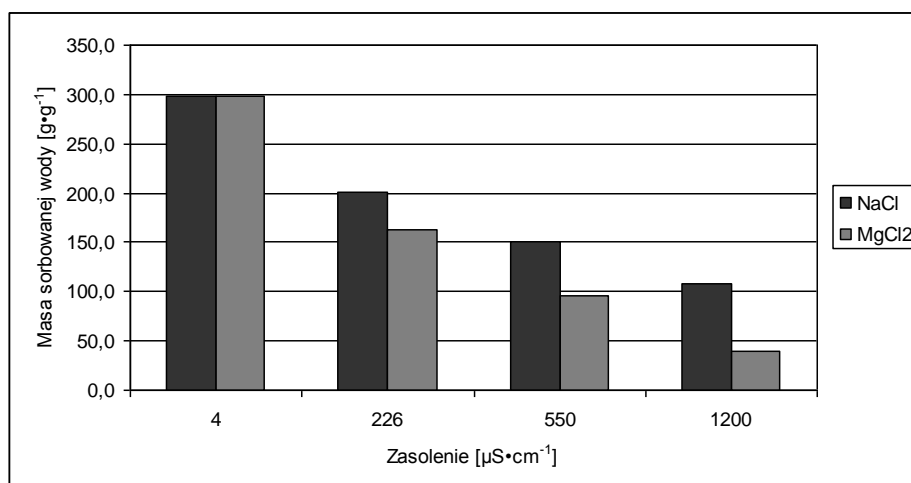
Chłonność badanego superabsorbentu wahała się od 298,9 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (woda destylowana) do 38,9 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (roztwór MgCl₂ o zasoleniu 1200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Jak podaje Zheng i in. [2007], wraz ze wzrostem wysycenia sorbowanego roztworu kationami (zasolenia roztworu) maleje absorpcja wody.

Biorąc pod uwagę wartości średnie z pięciu powtórzeń, absorpcja roztworu o zasoleniu 226 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w przypadku soli NaCl była o 32,6% mniejsza niż absorpcja wody destylowanej. W przypadku soli MgCl₂ różnica ta była znacznie większa i wynosiła 45,7%.

W przypadku roztworu o zasoleniu 550 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ absorpcja soli NaCl była o 49,5% mniejsza niż absorpcja wody destylowanej, a soli MgCl₂ 68,8%.

Największe różnice zaobserwowano w roztworach o zasoleniu 1200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; absorpcja soli NaCl była o 63,9% mniejsza niż absorpcja wody destylowanej, a soli MgCl₂ aż 87,0%. Ji-Heung i in. [2002] w swoich badaniach nad superabsorbentem opartym na kwasie poliasparaginowym wykazał spadek retencji roztworu NaCl o 82,2% względem wody destylowanej. Badając superabsorbent zbudowany z akrylanu sodu-co-akrylamidu, Sadeghi i Koutchakzadeh [2007] wykazali spadek sorpcji roztworu CaCl₂ o 48% względem wody destylowanej.



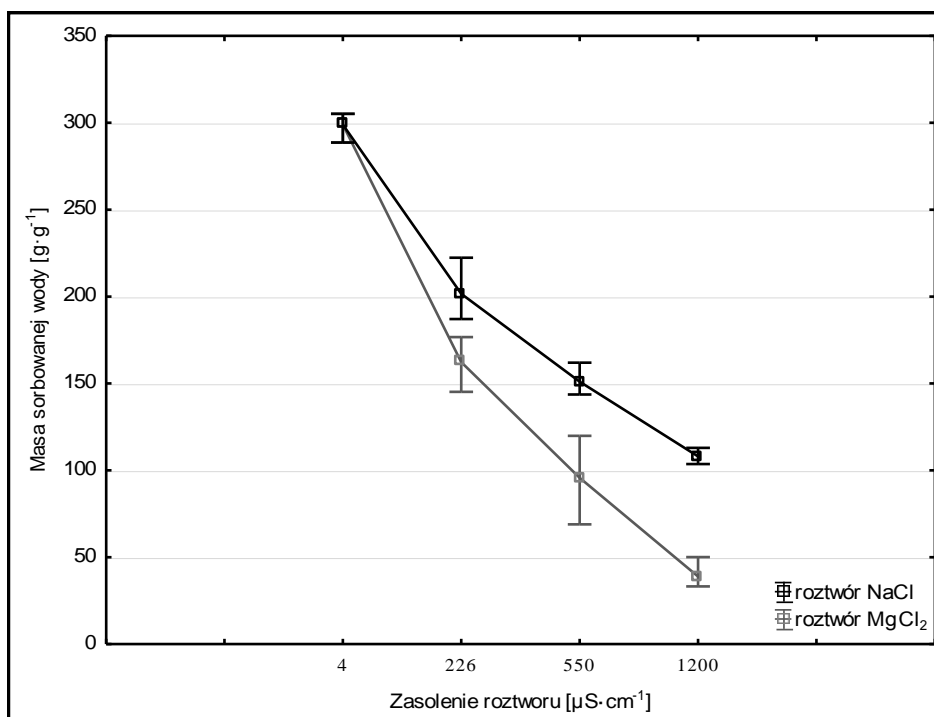
Rys. 1. Absorpcja wody destylowanej o zasoleniu $4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ oraz roztworów NaCl i MgCl₂ o zasoleniu 226, 550 i $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
 Fig. 1. Absorption of distilled water with salinity of $4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and solutions NaCl and MgCl₂ with salinity of 226, 550, $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Tab. 2. Statystyczne porównanie testem HSD Tukeya wody destylowanej o zasoleniu $4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i roztworu NaCl w wariantach zasolenia 226, 550, $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
 Tab. 2. A statistical comparison by Tukey HSD test of distilled water with a salinity $4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and the solution of NaCl with salinity variants: 226, 550, $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

| NaCl | woda destylowana | roztwór 226 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | roztwór 550 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | roztwór 1200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
|--------------------------------------|------------------|--|--|---|
| średnia | 298,9 | 201,6 | 151,0 | 108,0 |
| woda destyl. | --- | 0,000185 | 0,000185 | 0,000185 |
| 226 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | --- | --- | 0,000186 | 0,000185 |
| 550 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | --- | --- | --- | 0,000189 |

Jak podaje Ekebafe i in. (2011) dwuwartościowe kationy wchodzą w silną interakcję z superabsorbentami i są w stanie przemieszczać cząsteczki wody uwięzione w polimerze. Jednowartościowe kationy (Na^+) również mogą wypierać cząsteczki wody, jednak efekt ten nie jest tak wyraźny, jak w przypadku kationów. Proces ten jest w pełni odwracalny poprzez wielokrotne moczenie w wodzie dejonizowanej.

Otrzymane wyniki poddano analizie Testem HSD Tukey'a. Zarówno w przypadku roztworu NaCl jak i MgCl₂ różnice w absorpcji roztworów o poszczególnych poziomach zasolenia są statystycznie istotne (tab. 2 i 3).



Rys. 1. Absorpcja wody destylowanej o zasoleniu $4\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ oraz roztworów NaCl i MgCl_2 o zasoleniu 226, 550 i $1200\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Punkt środkowy przedstawia średnią masę zaabsorbowanej wody, natomiast wąsy wartość min-max.

Fig. 1. Absorption of distilled water with salinity of $4\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and solutions NaCl and MgCl_2 with salinity of 226, 550, $1200\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. The center point represents the average weight of absorbed water, while whiskers value min-max.

Tab. 3. Statystyczne porównanie testem HSD Tukeya wody destylowanej o zasoleniu $4\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i roztworu MgCl_2 w wariantach zasolenia 226, 550, $1200\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

| MgCl_2 | woda destylowana | roztwór 226 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | roztwór 550 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | roztwór 1200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
|---------------------------------------|------------------|--|--|---|
| średnia | 298,9 | 162,3 | 95,7 | 38,9 |
| woda destyl. | --- | 0,000185 | 0,000185 | 0,000185 |
| $226\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | --- | --- | 0,000186 | 0,000185 |
| $550\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | --- | --- | --- | 0,000189 |

Porównania ilości sorbowanej przez SAPy wody z roztworów NaCl i MgCl_2 o jednakowym poziomie zasolenia dokonano za pomocą testu t-studenta (tabela

4). We wszystkich wariantach zasolenia średnie ilości zaabsorbowanej wody różnią się w sposób istotny. Poziom istotności dla hipotezy o braku różnicy pomiędzy sorpcją roztworu o zasoleniu $226 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ wynosił 0,001189, a dla roztworu o zasoleniu $550 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ wynosił 0,000354. W przypadku roztworu o zasoleniu $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ wartość parametru p była mniejsza niż $5 \cdot 10^{-7}$.

Tab. 4. Wybrane parametry statystyczne dla porównania masy sorbowanego roztworu NaCl i MgCl_2 w wariantach zasolenia: 226, 550 i $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Tab. 4. Selected statistical parameters to compare weight of sorbed NaCl and MgCl_2 solutions in salinity variants: 226, 550, and $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

| PARAMETR | ROZTWÓR | ZASOLENIE ROZTWORU [$\text{MS}\cdot\text{CM}^{-1}$] | | |
|------------------------|-----------------|---|----------|--------------------|
| | | 226 | 550 | 1200 |
| ŚREDNIA | NaCl | 201,6 | 151,0 | 108,0 |
| | MgCl_2 | 162,3 | 95,7 | 38,9 |
| ODCHYLENIE STANDARDOWE | NaCl | 13,50812 | 9,725907 | 3,486355 |
| | MgCl_2 | 11,80554 | 18,51682 | 6,781902 |
| P | --- | 0,001189 | 0,000354 | $>5 \cdot 10^{-7}$ |

WNIOSKI

1. Superabsorbent Aquasorb 3005 KL wykazał największe zdolności absorpcyjne podczas nawilżania wodą destylowaną.
2. Występowanie w roztworze kationów, zwłaszcza dwuwartościowych zmniejsza zdolności absorpcyjne superabsorbentu. Różnice te wynoszą od 45,7% do 87%.
3. Wraz ze wzrostem zasolenia sorbowanego roztworu spada zdolność superabsorbentu do magazynowania roztworów. Tendencja ta jest silniejsza w przypadku roztworów soli MgCl_2 niż NaCl.

Badania współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry Gospodarki, Działanie 8.2 Transfer Wiedzy, Poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji.



LITERATURA

1. BEREŚ, J.; KAŁĘDKOWSKA, M.; 1992. Superabsorbenty. *Chemik* 3, 61-65.
2. DĄBROWSKA, J.; LEJCUŚ, K.; 2012. Charakterystyka wybranych właściwości superabsorbentów. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, Nr 3/IV/2012, 59-68.
3. DHODAPKAR, R.; BORDE, P.; NANDY, T.; 2009. Superabsorbent polymers in environmental remediation. *Global NEST J.*, vol. 11, No 2, 223-234.
4. EKEBAFE L.O., OGBEIFUN D.E., OKIEMEN F.E.; 2011. Polymer applications in agriculture. *Biokemistri*, Vol.23, No.2, 81-89.
5. FOSTER, W.J.; KEEVER G.; 1990. Water absorption of hydrophylic polymers (hydrogels) reduced by media amendments. *J. Environ. Hort.* 8(3), 113-114.
6. JHURRY, D.; 1997. *Agricultural polymers*. Food and Agricultural Research Council, Reduit, Mauritius.
7. JI-HEUNG, K.; JU HEE, L.; SEUNG-WOOK, Y.; 2002. Preparation and swelling behavior of biodegradable superabsorbent gels based on polyaspartic acid. *J.Ind. Eng. Chem.*, Vol. 8, No. 2, 138-142.
8. LEJCUŚ, K.; ORZESZYNA, H.; PAWŁOWSKI, A.; GARLIKOWSKI D.; 2008. Wykorzystanie superabsorbentów w zabezpieczeniach przeciwozryjnych. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, Nr 9/2008, 189-194.
9. SADEGHI, M.; KOUTCHAKZADEH, G.; 2007. Swelling kinetics study of hydrolyzed carboxymethylcellulose-poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with salt-sensitivity properties. *J. Sci. I. A. U.*, vol. 17, No. 64, 19-26.
10. ZHANG, J.; LI, A.; WANG, A.; 2006. Study on superabsorbent composite. VI. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgit superabsorbent composite. *Carbohydrate Polymers*, 65, 150-158.
11. ZHENG, Y.; LI, P.; ZHANG, J.; WANG, A.; 2007. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites. *European Polymer Journal* 43, 1691-1698.

**EFFECT OF VARIOUS CATIONS
AND SOLUTION SALINITY ON WATER ABSORBENCY
OF SELECTED SUPERABSORBENT**

S u m m a r y

The main advantage of superabsorbents (SAPs) is swelling ability and storage solutions. There are factors that significantly reduce superabsorbent's absorption capacity. These include the presence of mono- and divalent cations in a solution and salinity. The aim of this study was to determine the impact of single- and divalent cations and solution salinity on sorption ability of superabsorbent with trade name Aquarorb 3005 KL.

Key words: superabsorbent, sorption, cations, salinity