



PROUČAVANJE ADSORPCIONIH SVOJSTAVA KATJONSKI MODIFIKOVANOG SKROBA ZA UKLANJANJE FOSFATA IZ VODENIH RASTVORA

Nataša Karić¹, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu
Marina Maletić², Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu
Natalija Marković³, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
Marija Vukčević⁴, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
Aleksandra Perić-Grujić⁵, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
Mirjana Ristić⁶, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
Katarina Trivunac⁷, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Apstrakt: Cilj ovog rada bio je ispitivanje adsorpcionih svojstava materijala na bazi skroba za uklanjanje fosfora iz vodenih rastvora. U komunalnim i industrijskim otpadnim vodama fosfor je dosta prisutan u obliku rastvornih fosfata, pa je prečišćavanje otpadnih voda i uklanjanje fosfata od presudnog značaja za sprečavanje procesa eutrofikacije, odnosno pogoršanja kvaliteta voda usled bujanja biljnih vrsta, naročito algi i cijanobakterija. Zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti i efikasnosti, adsorpcija postaje sve atraktivnija metoda za uklanjanje fosfata iz otpadnih voda. Kao adsorpcioni materijali korišćeni su katjonski skrobovi dobijeni katjonizacijom skroba sa glicidiltrimetilamonijum hloridom (CS-G) i betain hidrohloridom (CS-B). Adsorpciona ispitivanja su izvršena u šaržnom sistemu. Efikasnost adsorpcije određena je spektrofotometrijski, dok su adsorpcione krive iskorišćene za određivanje radne talasne dužine. Ispitana je kinetika procesa, adsorpcione izoterme, kao i uticaj pH vrednosti rastvora na kapacitet adsorpcije. Dobijeni rezultati su upoređeni sa modelima adsorpcionih izoterma (Langmuir i Freundlich) da bi se odredilo slaganje i dobile informacije o mehanizmu i tipu adsorpcionog procesa. Takođe, ispitan je i uticaj prisustva pojedinačnih anjona (sulfata, fluorida i nitrata) na efikasnost adsorpcije. Rezultati adsorpcionih ispitivanja su pokazali da se CS-G i CS-B mogu koristiti kao efikasni prirodni adsorbenti za uklanjanje jona fosfata iz vodenih rastvora.

Ključne reči: modifikovan skrob, katjonizacija, adsorpcija, anjonski zagađivači, fosfati

STUDY OF ADSORPTION PROPERTIES OF CATIONIC MODIFIED STARCH FOR PHOSPHATE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract: The aim of this study was to investigate the adsorption properties of starch-based materials for removing phosphorus from aqueous solutions. In municipal and industrial wastewater phosphorus is quite present in the form of soluble phosphates, so wastewater treatment and phosphate removal are crucial to prevent the process of eutrophication, i.e. deterioration of water quality due to the proliferation of plant species, especially algae and cyanobacteria. Due to its

¹ nkaric@tmf.bg.ac.rs

² mvukasinovic@tmf.bg.ac.rs

³ natalija.markovic997@gmail.com

⁴ marijab@tmf.bg.ac.rs

⁵ alexp@tmf.bg.ac.rs

⁶ risticm@tmf.bg.ac.rs

⁷ trivunac@tmf.bg.ac.rs

simplicity, economy, and efficiency, adsorption is becoming an increasingly significant method for removing phosphate from wastewater. Cationic starches obtained by cationization of starch with glycidyltrimethylammonium chloride (CS-G) and betaine hydrochloride (CS-B) were used as adsorption materials. Adsorption tests were performed in a batch system. The adsorption efficiency was determined spectrophotometrically, while the adsorption curves were used to determine the operating wavelength. The kinetics of the process, adsorption isotherms, as well as the influence of the pH value of the solution on the adsorption capacity were investigated. The obtained results were compared with models of adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich) in order to determine the agreement and obtain information about the mechanism and type of adsorption process. The influence of the presence of individual anions (sulphate, fluoride, and nitrate) on the adsorption efficiency was also examined. The results of adsorption studies have shown that CS-G and CS-B can be used as effective natural adsorbents to remove phosphate ions from aqueous solutions.

Keywords: modified starch, cationization, adsorption, anionic pollutants, phosphates

1. UVOD

Fosfor je prirodno prisutan element u životnoj sredini, neophodan za normalno funkcionisanje mikroorganizama, biljka, životinja i ljudi. Prisustvo fosfora u životnoj sredini poželjno je u okviru određenih granica. Međutim, površinske vode često sadrže fosfor u povišenim koncentracijama, što je uglavnom posledica spiranja sa poljoprivrednog zemljišta, kao i ispuštanja industrijskih i komunalnih otpadnih voda. U komunalnim i industrijskim otpadnim vodama fosfor je prisutan u obliku rastvornih fosfata. Povišena koncentracija fosfata u površinskim vodama ubrzava proces eutrofikacije, narušava kvalitet vode i ugrožava vodeni ekosistem [1]. Pored fosfata, u otpadnim vodama često se mogu naći i drugi anjoni, poput sulfata, fluorida i nitrata, koji u povišenim koncentracijama mogu imati štetne efekte po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Najčešći izvori ovih anjona su proizvodi za ličnu higijenu, sredstva za čišćenje, poljoprivredna đubriva i dr. Za uklanjanje anjona iz otpadnih voda odavno su u primeni razne metode, na primer hemijske, uz dodavanje različitih vrsta soli, ili biološke metode uz pomoć mikroorganizama, kao i njihove kombinacije [2]. Pored navedenih načina uklanjanja anjona iz otpadnih voda, sve više se istražuju i procesi adsorpcije na prirodnim i veštačkim materijalima [3]. Upotreba prirodnih materijala kao adsorbenata, ima ekološke i ekonomske prednosti. Sa ekološke strane, radi se o materijalima koji su netoksični, bioobnovljivi i biorazgradivi, dok njihova široka rasprostranjenost i niska cena, predstavljaju ekonomske benefite [4].

U ovom radu kao prirodni adsorpcioni materijali korišćen je skrob. U cilju poboljšanja njegovih adsorpcionih karakteristika, izvršena je modifikacija sa glicidiltrimetilamonijum hloridom i betain hidrohloridom, pri čemu su dobijeni katjonski skrobovi, CS-G i CS-B, redom. Adsorpcija fosfata na dobijenim katjonskim skrobovima ispitana je kroz kinetiku procesa adsorpcije i adsorpcione izoterme. Takođe, ispitan je i uticaj pH vrednosti rastvora, kao i uticaj prisustva pojedinačnih anjona (sulfata, fluorida i nitrata) na kapacitet katjonskih skrobova za adsorpciju fosfata iz vodenih rastvora.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Katjonski skrobovi dobijeni su ekološki prihvatljivim postupkom modifikacije skroba, bez upotrebe organskih rastvarača, bez sporednih proizvoda i otpadnih voda od prečišćavanja finalnih proizvoda. Radi se o suvom postupku namešavanja skroba sa katjonskim reagensom u prisustvu plastifikatora i katalizatora reakcije. Dobijeni katjonski skrobovi u svojoj strukturi nose pozitivno naelektrisanje te se smatraju pogodnim za uklanjanje anjonskih polutanata iz otpadnih voda [5]. Za ispitivanje adsorpcionih svojstava izabrani su katjonski skrobovi CS-G i CS-B, sa stepenima katjonizacije 0,22 i 0,17, redom.

Kinetika adsorpcije fosfata pri konstantnoj masi adsorbenta (0,2 g), zapremini rastvora (100 cm³) i početnoj koncentraciji (50 mg/dm³), ispitana je u intervalu od 5-180 min. Adsorpcione izoterme određene su za različite početne koncentracije rastvora fosfata (25, 50, 100, 250 mg/dm³) pri konstantnoj masi adsorbenta (0,1 g) i zapremini rastvora (50 cm³), nakon 180 min. Zavisnost adsorpcije fosfata od pH vrednosti rastvora ispitana je podešavanjem pH vrednosti u opsegu od 1 do 13, za vreme od 180 min, dok su masa adsorbenta (0,1 g), početna koncentracija (50 mg/dm³) i zapremina rastvora (50 cm³) bili konstantni. Isti adsorpcioni uslovi korišćeni su za ispitivanje uticaja prisustva drugih anjona (sulfata, fluorida i nitrata) dodavanjem rastvora anjona (koncentracija svakog anjona bila je 50 mg/dm³) u početni rastvor fosfata. pH vrednost su podešene na vrednosti koje obezbeđuju najefikasniju adsorpciju.

Adsorpcioni kapaciteti, q (mg/g), katjonskih skrobova izračunati su prema jednačini (1) [6]:

$$q = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) \cdot V \quad (1)$$

gde je: C_0 i C_t (mol/dm³) – koncentracije anjona na početku i posle vremena t (min), V (cm³) – zapremina rastvora anjona, i m (mg) – masa ispitivanog adsorbenta.

Dobijeni rezultati su upoređeni sa Lengmirovim i Frojndlihovim modelima adsorpcionih izotermi [7].

Lengmirova adsorpciona izoterma data je jednačinom (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

gde je zavisnost C_e/q_e od C_e pravolinijska, iz čijeg se nagiba i odsečka određuju maksimalni adsorpcioni kapacitet, q_m (mg/g) i ravnotežna konstanta, K_L (g/mg).

Frojndlihova adsorpciona izoterma data je jednačinom (3):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

iz zavisnosti $\log q_e$ od $\log C_e$ mogu se izračunati Frojndlihove empirijske konstante, K_f (mg^{1-1/n} dm^{3/n} g⁻¹) i eksponent n .

Za ispitivanje kinetike adsorpcije na eksperimentalnim podacima primenjeni se kinetički modeli, odnosno model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda [7]. Model pseudo-prvog reda prikazan je jednačinom (4), a model pseudo-drugog reda jednačinom (5):

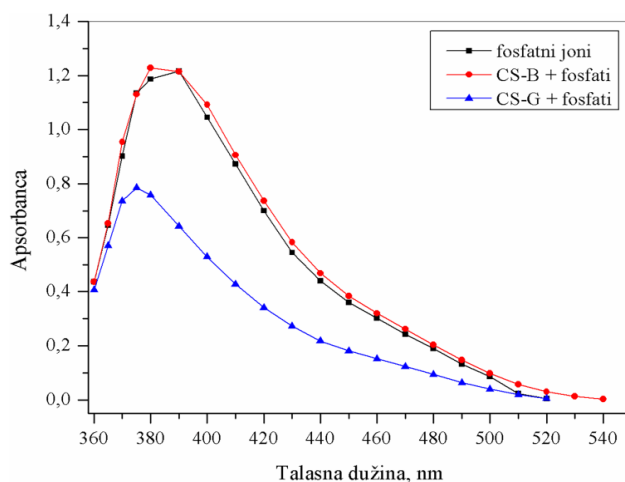
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

gde je: q_e (mg/g) – ravnotežni adsorpcioni kapacitet, q_t (mg/g) – adsorpcioni kapaciteti u datom trenutku t (min), k_1 (g/mg min) – konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda i k_2 (g/mg min) – konstanta reakcije pseudo drugog reda.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

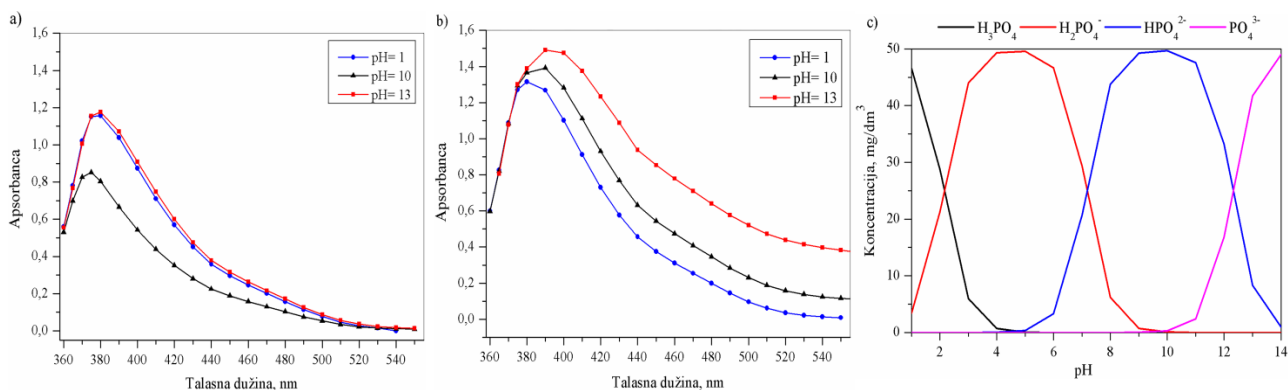
Radna talasna dužina, λ_{\max} , za spektrofotometrijsko određivanje koncentracije fosfata, utvrđena je praćenjem apsorbance u opsegu talasnih dužina od 360 do 550 nm, sa korakom od 10 nm (Slika 1). Takođe je ispitano i pomeranje apsorpcionog maksimuma pri različitim pH vrednostima (Slika 2).



Slika 1. Određivanje radne talasne dužine na CS-G i CS-B

Izvor: Izvorno autorsko

Na osnovu Slike 1 može se primetiti da je u prisustvu adsorbenta CS-G došlo do blagog pomeranja apsorpcionog pika ka nižim talasnim dužinama u odnosu na osnovni rastvor, dok u prisustvu CS-B nije bilo značajne promene. Talasna dužina od 380 nm određena je kao radna talasna dužina za sva dalja merenja.

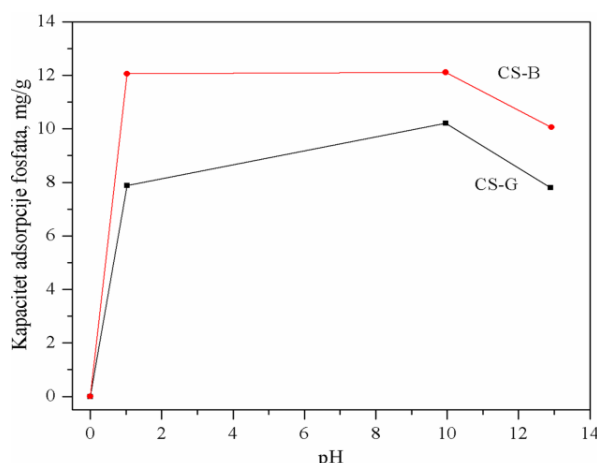


Slika 2. Uticaj pH vrednosti na pomeranje apsorpcionog maksimuma rastvora fosfata u prisustvu CS-G (a) i CS-B (b), i dijagram raspodele fosfatnih jona pri različitim pH vrednostima (c)

Izvor: Izvorno autorsko

Promena pH vrednosti nije značajno uticala na pomeranje apsorpcionog maksimuma rastvora fosfata u prisustvu materijala CS-G i CS-B (Slika 2a i 2b). Dobijeni rezultati mogu se objasniti pomoću dijagrama raspodele jonskih vrsta fosfata pri različitim pH vrednostima, dobijenog korišćenjem programa Visual Minteq 3.1. Kako se na Slici 2c može uočiti, dominantan oblik fosfatnog jona u opsegu pH vrednosti 2-7,5 je primarni fosfat, koji se takođe koristi za pripremu standardnog rastvora fosfata i snimanje kalibracione krive. Ovakav zaključak je potvrđen i prilikom određivanja uticaja promene pH vrednosti na kapacitet adsorpcije fosfata na CS-G i CS-B (Slika 3). Adsorpcioni kapaciteti ispitivanih materijala pokazuju zanemarljive vrednosti na pH ispod 1. U oblasti pH od 1 do 10 adsorpcioni kapacitet materijala CS-G raste dok u slučaju materijala CS-B promena pH u ovoj oblasti ne utiče na vrednost adsorpcionog kapaciteta. Porastom pH vrednosti iznad 10 adsorpcioni kapaciteti oba materijala opadaju, jer dominantan oblik u rastvoru postaje

sekundarni fosfatni jon. Takođe, sa porastom pH vrednosti, povećava se i koncentracija OH⁻ jona pa može doći do kompeticije između jona.



Slika 3. Zavisnost kapaciteta CS-G i CS-B za adsorpciju fosfatnih jona na od pH vrednosti
Izvor: Izvorno autorsko

Ravnotežni adsorpcioni podaci dobijeni praćenjem adsorpcije fosfata na CS-B i CS-G su upoređeni sa Lengmirovim i Frojndlihovim modelom adsorpcionih izoterma i slaganje je iskazano koeficijentom korelacije (R^2). Na osnovu dobijenih vrednosti (Tabela 1) može se zaključiti da se adsorpcija fosfata bolje opisuje sa Frojndlihovim modelom za oba ispitivana materijala.

Tabela 1. Rezultati Lengmirovog i Frojndlihovog modela adsorpcionih izoterma
Izvor: Izvorno autorsko

Adsorbent	Lengmirov model			Frojndlihov model			$q_{e,exp}$, mg/g
	K_L , g/mg	q_m , mg/g	R^2	K_f , $mg^{1-1/n} dm^{3/n} g^{-1}$	n	R^2	
CS-G	0,0130	94,34	0,713	9,296	3,043	0,8563	59,48
CS-B	0,0038	52,63	0,317	0,049	0,677	0,9042	45,88

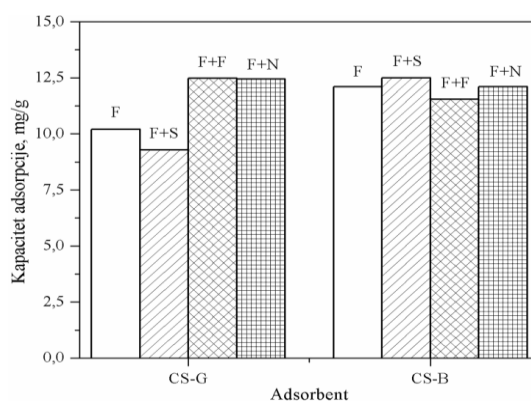
Slaganje kinetičkih podataka sa modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda prikazano je u Tabeli 2. Na osnovu vrednosti korelacionih koeficijenata (R^2) zaključuje se da se adsorpcija fosfata na adsorbentima CS-G i CS-B može opisati modelom pseudo-drugog reda. Isti zaključak može se izvesti upoređivanjem eksperimentalno i modelno dobijenih vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta.

Tabela 2. Kinetički parametri adsorpcije fosfata na CS-G i CS-B
Izvor: Izvorno autorsko

Adsorbent	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red			$q_{e,exp}$, mg/g
	k_1 , 1/min	q_e , mg/g	R^2	k_1 , 1/min	q_e , mg/g	R^2	
CS-G	0,0824	1,0749	0,2662	0,0176	11,198	0,9665	15,64
CS-B	0,0739	0,9825	0,5034	0,0173	9,885	0,9848	13,28

Kapacitet materijala CS-G i CS-B za adsorpciju fosfata (F) upoređen je sa kapacitetom ovih materijala za adsorpciju fosfata u prisustvu različitih anjona: sulfata (F+S), fluorida (F+F) i nitrata (F+N) (Slika 4).

Pokazano je da prisustvo sulfata neznatno smanjuje adsorpcioni kapacitet CS-G, odnosno dolazi do kompeticije između prisutnih anjona za slobodno adsorpciono mesto na površini materijala. S druge strane, prisustvo fluorida i nitrata dovodi do značajnijeg povećanja kapaciteta CS-G, ili potencijalno sinergičkog efekta. U slučaju materijala CS-B prisustvo drugih anjona nema značajnog uticaja na kapacitet ovog materijala za adsorpciju fosfata iz vodenog rastvora.



Slika 4. Promena kapaciteta CS-G i CS-B za adsorpciju fosfata (F) u prisustvu sulfata (F+S), fluorida (F+F) i nitrata (F+N)

Izvor: Izvorno autorsko

4. ZAKLJUČAK

Katjonski skrobovi dobijeni ekološki i ekonomski prihvatljivim postupkom modifikacije skroba sa glicidiltrimetilamonijum hloridom (CS-G) i betain hidrohloridom (CS-B) korišćeni su za adsorpciju jona fosfata iz vodenih rastvora. Pokazano je da u opsegu pH vrednosti od 1 do 10 adsorpcioni kapacitet materijala CS-G raste sa povećanjem pH, dok je kapacitet CS-B za adsorpciju fosfata konstantan u ispitivanom opsegu pH vrednosti. Dalje povećanje pH vrednosti dovodi do smanjenja adsorpcionog kapaciteta u slučaju oba materijala. Kinetika adsorpcije fosfata na ispitivanim katjonskim skrobovima prati zakon pseudo-drugog reda, a ravnotežni adsorpcioni procesi se mogu bolje opisati Frojndlihovim modelom. Prisustvo drugih anjona nije uticalo na promenu adsorpcionog kapaciteta materijala CS-B, dok je prisustvo sulfata uticalo na neznatno smanjenja, a prisustvo fluorida i nitrata na značajno povećanje adsorpcionog kapaciteta CS-G. Vrednosti određenih maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ispitivanih katjonskih skrobova kvalifikuju ih kao efikasne prirodne adsorbente za uklanjanje jona fosfata iz vodenih rastvora.

Zahvalnica

Izrada ovog rada podržana je od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (brojevi ugovora 451-03-9/2021-14/200135 i 451-03-9/2021-14/200287).

REFERENCE

- [1] Conley, D. J., Paerl, H. W., Howarth, R. W.; Boesch, D. F.; Seitzinger, S. P.; Havens, K. E.; Lancelot, C.; Likens, G. E. Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus., *Science*, 323 (2009), pp. 1014–1015, ISSN: 0036-8075.
- [2] Zou, H.; Wang, Y. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization, *Bioresource Technology*, 211 (2016), pp. 87–92, ISSN: 0960-8524.
- [3] Kumar, P. S., Korving, L., Van Loosdrecht, M. C. M., Witkamp, G. J. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis, *Water Research X*, (2019), pp. 100029, ISSN: 0043-1354.
- [4] Wu, H., Liu, Z., Yang, H., Li, A. Evaluation of chain architectures and charge properties of various starch-based flocculants for flocculation of humic acid from water, *Water Research*, 96 (2016), pp. 126-135, ISSN: 0043-1354.
- [5] Karić, N., Stanišić, T., Đolić, M., Vukčević, M., Ristić, M., Perić-Grujić, A., Marinković, A., Trivunac, K. Sinteza i karakterizacija katjonskog skroba za primenu u tretmanu otpadnih voda, Zbornik radova za 34. Međunarodni kongres o procesnoj industriji PROCESING '21, pp. 49-54, ISBN: 978-86-85535-08-6, Fakultet tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu, 3. i 4. jun 2021.
- [6] Li, J., Lv, G., Bai, W., Liu, Q., Zhang, Y., Song, J. Modification and use of biochar from wheat straw (*Triticum aestivum* L.) for nitrate and phosphate removal from water, *Desalination and Water Treatment*,

(2014), pp. 1-14. ISSN: 1944-3994.

- [7] Yang, H. I., Lou, K., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S., Onyia, A. O., Chang, S.X. Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars, *Environmental Science and Pollution Research*, (2017), pp. 1–10, ISSN: 0944-1344.