

ZASTOSOWANIE AMINOWANYCH ŁUPIN *ARACHIS HYPOGAEA* DO USUWANIA ORTOFOSFORANÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH

Paula Szymczyk¹, Urszula Filipkowska¹, Tomasz Józwiak¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117a, 10-719 Olsztyn, e-mail: paula.szymczyk@uwm.edu.pl

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiona została skuteczność sorpcji ortofosforanów na niemodyfikowanych i modyfikowanych (aminacja ze wstępną aktywacją epichlorohydryną) łupinach *Arachis hypogaea*. W przeprowadzonych badaniach wyznaczono dawkę czynnika aktywującego (epichlorohydryna), pojemność sorpcyjną niemodyfikowanych i modyfikowanych łupin, najlepsze spośród przebadanych pH sorpcji i czas równowagi reakcji. Do opisu uzyskanych wyników zastosowano model Langmuira. Najwyższą efektywność usuwania związków fosforu na niemodyfikowanych łupinach uzyskano przy pH 8, natomiast na aminowanych przy pH 5. Badania czasu uzyskania stężenia równowagowego ortofosforanów dla obu sorbentów przeprowadzono w trzech stężeniach 0,1; 0,5 i 1 mg/L. Najwyższą efektywność sorpcji P-PO₄ na sorbentach uzyskano po 60 minutach. Po upływie czasu równowagi zaobserwowano zjawisko częściowego uwalniania biogenu, co mogło mieć związek ze zmianą pH roztworu przez sorbent. Badania wykazały, że modyfikacja polegająca na aminacji łupin *Arachis hypogaea* ze wstępną aktywacją za pomocą epichlorohydryny zwiększa ich skuteczność usuwania związków fosforu. Maksymalna pojemność sorpcyjna łupin niemodyfikowanych względem ortofosforanów wyniosła 0,011 mg/g, natomiast łupin aminowanych ze wstępną aktywacją – 0,10 mg/g.

Słowa kluczowe: sorpcja, ortofosforany, łupiny *Arachis hypogaea*, aminacja, epichlorohydryna

THE USE OF AMINATED HUSKS *ARACHIS HYPOGAEA* FOR REMOVAL OF ORTHOPHOSPHATE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The article presents the effectiveness of phosphate sorption on the unmodified and modified (amination from the initial activation by epichlorohydrin) husks *Arachis hypogaea*. Studies performed determined dose activating agent (epichlorohydrin), adsorption capacity of unmodified and modified husks *Arachis hypogaea*, best among the tested adsorption pH as well as the equilibrium time. Langmuir model was used to describe the results. The highest removal efficiency of phosphorus compounds using unmodified husks *Arachis hypogaea* was obtained at pH 8, and with aminated at pH 5. The study of phosphate equilibrium concentration time obtained for both sorbents was carried out at three concentrations of 0,1; 0,5 and 1 mg/L. The highest sorption efficiency of the phosphate onto both sorbents was achieved after 60 minutes of the process. After the equilibrium time the effect of partial nutrient release was observed, which could be related to the change in pH of the solution by the sorbent. Studies have shown that the modification consists in the amination of husks *Arachis hypogaea* with pre-activated with epichlorohydrin increases their effectiveness removal of phosphorus compounds. The maximum adsorption capacity of unmodified husks with towards phosphate was 0.011 mg/g, while the husks animated with initial activation – 0.10 mg/g.

Keywords: sorption, orthophosphate, husks *Arachis hypogaea*, amination, epichlorohydrin

WSTĘP

Fosfor (P) jest jednym z podstawowych składników odżywczych dla wzrostu drobnoustrojów w większości ekosystemów [Yanet al. 2010]. Źró-

dłami fosforu w środowisku wodnym mogą być procesy naturalne, takie jak wietrzenie skał oraz antropogeniczne. Na skutek działalności człowieka do środowiska naturalnego trafiają znaczne ilości fosforu głównie z przemysłu, rolnictwa, go-

spodarstw domowych oraz w wyniku zrzutu ścieków oczyszczonych [Xu et al. 2011]. Podwyższone stężenie związków biogennych w ściekach oczyszczonych często jest spowodowane nieprawidłowym funkcjonowaniem konwencjonalnych oczyszczalni ścieków w związku z dostarczeniem do nich ścieków przemysłowych i komunalnych o dużym stężeniu azotu i fosforu. Związki fosforu przedostające się do środowiska wodnego w wyniku działalności człowieka są dodatkowym źródłem substancji odżywczych i mogą być jednym z głównych czynników powodujących eutrofizację wód. Z powodu zanieczyszczenia zbiorników wodnych, zmian klimatycznych i rosnących potrzeb człowieka, zasoby wodne na całym świecie są zagrożone. Ze względu na ograniczoną dostępność do wody wysokiej jakości, oczyszczenie i ponowne wykorzystanie ścieków oczyszczonych stało się bardzo ważnym aspektem.

Istnieje wiele metod usuwania fosforu ze ścieków, wśród nich możemy wyróżnić metody fizykochemiczne i biologiczne, takie jak odwrócona osmoza [Kumar et al. 2007], elektrodializa, nanofiltracja [Loganathan et al. 2014], sorpcja [Xu et al. 2009]. Spośród tych metod, sorpcja jest uznawana za jedną z najprostszych i najbezpieczniejszych metod oczyszczania ścieków. Koszty sorpcji zależą głównie od ceny i wydajności sorbentu. W przypadku usuwania z roztworu P-PO₄ sorbent powinien posiadać w roztworze wodnym ładunek dodatni, ponieważ oddziaływanie elektrostatyczne między anionami sorbatu a dodatnio naładowaną powierzchnią sorbentu zwiększa skuteczność sorpcji [Panthapulakkal et al. 2006; Xu et al. 2011].

W ciągu ostatnich lat wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem do oczyszczania ścieków wysokocelulozowych odpadów z przemysłu rolno-spożywczego, takich jak łupiny kakaowca i kolby kukurydzy [Hale et al. 2013], łuski nasion bawełny i soi, kawałki drewna, wytloki trzciny cukrowej [Wartelle et al. 2006]. Do szeroko dostępnych i tanich sorbentów zaliczyć można także łupiny po orzechach *Arachis hypogaea*, będące bogatym w polisacharydy odpadem z przemysłu rolno-spożywczego. Łupiny niemodyfikowane mają charakter kwasowy, czyli w roztworze wodnym posiadają ładunek ujemny. Amonizacja, prowadząca do aminacji polisacharydów obecnych w strukturze łupin może zmienić charakter sorbentu na zasadowy. Dodatnio naładowana powierzchnia modyfikowanego (aminowanego) sor-

bentu może wykazywać zwiększone powinowactwo względem ortofosforanów [Xu et al. 2011].

Celem badań była ocena możliwości usuwania ortofosforanów w procesie sorpcji na modyfikowanych łupinach *Arachis hypogaea*. Zakres badań obejmował – ustalenie dawki epichlorohydryny, wpływ pH na intensywność sorpcji biogenu, określenie czasu równowagi reakcji oraz wyznaczenie maksymalnej pojemności sorpcyjnej niemodyfikowanych i aminowanych łupin *Arachis hypogaea* względem P-PO₄.

MATERIAŁY I METODY

Przygotowanie sorbentu

Łupiny *Arachis hypogaea* zostały przesiane w celu wyizolowania jednolitej frakcji, a następnie przemyte 2 M kwasem siarkowym w celu usunięcia substancji rozpuszczalnych w wodzie. Reakcja trwała 24 godziny, po tym czasie łupiny przemyto 1 M NaOH, a później wodą destylowaną aż do osiągnięcia pH przesączu 7,0. Tak przygotowany sorbent wysuszono w suszarce w temperaturze 110 °C.

Określenie dawki epichlorohydryny

W celu ustalenia dawki epichlorohydryny, przy której proces aminacji zachodził najefektywniej przygotowano roztwory o pH 12 zawierające następujące dawki epichlorohydryny 0,25/0,5/1,0/2,0/3,0 g ECH/g sorbentu. Po reakcji aktywowania, łupiny przemyto wodą destylowaną w celu wymycia nieprzereagowanego czynnika aktywującego. Przemity aktywowany sorbent następnie poddany został aminacji w wyniku kontaktu z roztworem amoniaku (10 g NH₃/L). Dla tak przygotowanych sorbentów przeprowadzono badania nad efektywnością sorpcji ortofosforanów.

Ustalenie efektywności sorpcji ortofosforanów

W celu określania zdolności sorpcyjnych sorbentów, przygotowano roztwory wodne o stężeniu P-PO₄ 0,5 mg/L i pH 3, 5, 7, 11. Do zlewek o pojemności 250 cm³ dodano sorbent w ilości 5 g s.m./L oraz 200 cm³ roztworu ortofosforanów. Po 60 minutach sorpcji oznaczone zostało stężenie ortofosforanów pozostałych w roztworze.

Ustalenie wpływu odczynu na sorpcję ortofosforanów

W celu określenia odczynu sorpcji, przy którym proces zachodzi najefektywniej przygotowano roztwory wodne o stężeniu P-PO₄ 0,5 mg/L i odczynie od pH 2 do pH 12. Do zlewek o pojemności 250 cm³ dodano sorbent w ilości 5 g s.m./L oraz 200 cm³ roztworu ortofosforanów. Parametry badań nad wyznaczeniem wpływu pH na proces sorpcji opisane zostały w tabeli 1.

Wyznaczenie czasu równowagi procesu

Do zlewek o pojemności 2500 cm³ odmierzone 5 g s.m./L sorbentu oraz 2000 cm³ roztworu o stężeniu ortofosforanów 0,1; 0,25; 1 mg/L. W określonych odstępach czasu pobierano próbki (5 cm³) w celu oznaczenia stężenia pozostałego w roztworze zanieczyszczenia. Parametry badań równowagi reakcji sorpcji przedstawiono w tabeli 2.

Wyznaczenie maksymalnej pojemności sorpcyjnej

Do kolb stożkowych o pojemności 250 cm³ odmierzone sorbenty w ilości 5 g s.m./L oraz 200 cm³ badanego sorbatu o stężeniu P-PO₄ od 0,1 do 5 mg/L. Następnie kolby umieszczono na wstrząsarce laboratoryjnej. Po upływie 60 min

oznaczone zostały stężenia sorbatu pozostałe w roztworze. Do opisu wyników zastosowano modele Freundlicha, oraz Langmuira i podwójnego Langmuira. Wszelkie obliczenia przeprowadzono w programie komputerowym „Statistica 10”. Parametry badań nad wyznaczeniem maksymalnej pojemności sorpcyjnej zawarto w tabeli 3.

Metody analityczne

Oznaczenie stężenie ortofosforanów w roztworze odbywało się zgodnie z polską normą – PN-EN 6878:2006.

Metody obliczeniowe

Ilość ortofosforanów zasorbowanych na łupinach liczona była z zależności (1):

$$Q_s = \frac{(C_o - C_s) \cdot V}{m} \quad (1)$$

gdzie: Q_s – masa zasorbowanego biogenu [mg/g]

C_o – początkowe stężenie biogenu [mg/L]

C_s – stężenie biogenu po sorpcji [mg/L]

V – objętość roztworu [L]

m – masa sorbentu [g]

Do wyznaczenia maksymalnej pojemności sorpcyjnej użyte zostały trzy różne modele sorpcji.

Tabela 1. Parametry badań nad wyznaczeniem wpływu pH na proces sorpcji

Tabela 1. Parameters of the research on the effect of pH of the sorption

Sorbent	Sorbat	Stężenie sorbentu [g s.m./L]	Stężenie sorbatu [mg/L]	Odczyn [pH]
Łupiny niemodyfikowane	P-PO ₄	5	0,5	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
Łupiny aminowane	P-PO ₄	5	0,5	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12

Tabela 2. Parametry badań równowagi reakcji sorpcji

Tabela 2. Parameters determining time of adsorption equilibrium

Sorbent	Sorbat	Stężenie sorbentu [g s.m./L]	Stężenie sorbatu [mg/L]	Czas poboru prób [min]
Łupiny niemodyfikowane	P-PO ₄	5	0,1/0,25/1	1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 240
Łupiny aminowane	P-PO ₄	5	0,1/0,25/1	1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 240

Tabela 3. Parametry badań nad wyznaczeniem maksymalnej pojemności sorpcyjnej

Tabela 3. Research parameters on determining the maximum sorption capacity

Sorbent	Sorbat	Stężenie sorbentu [g s.m./L]	Stężenie sorbatu [mg/L]
Łupiny niemodyfikowanych	P-PO ₄	5	0,1/0,2/0,3/0,5/0,75/1,0/1,5/2,0/3,0/5,0
Łupiny aminowane	P-PO ₄	5	0,1/0,2/0,3/0,5/0,75/1,0/1,5/2,0/3,0/5,0

Heterogeniczny model Langmuira (2):

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_c \cdot C}{1 + K_c \cdot C} \quad (2)$$

gdzie: q_e – równowagowa ilość zasorbowanego biogenu [mg/g]

q_{max} – maksymalna pojemność sorpcyjna monowarstwy [mg/g]

K_c – stałe w równaniu Langmuira 2 [L/mg]

C – stężenie biogenu pozostałego w roztworze [mg/L]

Heterogeniczny model Freundlicha (3):

$$q_e = K \cdot C^n \quad (3)$$

gdzie: q_e – równowagowa ilość zasorbowanego biogenu [mg/g]

C – stężenie biogenu pozostałego w roztworze [mg/L]

K – stała równowagi sorpcji w modelu Freundlicha

n – parametr heterogeniczności

Podwójne równanie Langmuir'a (4):

$$q_e = \frac{b_1 \cdot k_1 \cdot C}{1 + k_1 \cdot C} + \frac{b_2 \cdot k_2 \cdot C}{1 + k_2 \cdot C} \quad (4)$$

gdzie: q_e – masa zasorbowanego biogenu [mg/g]

b_1 – maksymalna pojemność sorpcyjna sorbentu (miejsca aktywne I typu) [mg/g]

b_2 – maksymalna pojemność sorpcyjna sorbentu (miejsca aktywne II typu) [mg/g]

$k_1; k_2$ – stałe w równaniu Langmuira 2 [L/mg]

C – stężenie biogenu pozostałego w roztworze [mg/L]

Dopasowanie danych eksperymentalnych do modeli matematycznych określano za pomocą współczynnika korelacji R^2 (5)

$$R^2 = \frac{\sum(q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum(q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2 + \sum(q_{cal} - q_{exp})^2} \quad (5)$$

gdzie: R^2 – współczynnik korelacji – miara dopasowania danych do modelu

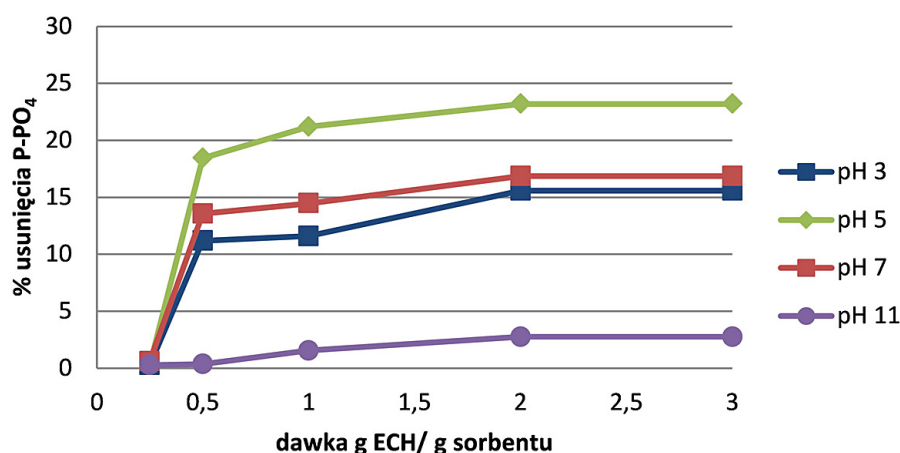
q_{exp} – dane eksperymentalne – ilość zasorbowanego biogenu [mg/g]

q_{cal} – dane teoretyczne wynikające z modelu – ilość zasorbowanego biogenu [mg/g]

WYNIKI I DYSKUSJA

Dawka epichlorohydryny

Na rysunku 1 przedstawiono efektywność sorpcyjną sorbentów, w zależności od zastosowanej dawki epichlorohydryny przy dawce amoniaku 10 g/g sorbentu. Zdolność usuwania P-PO₄ przez łupiny *Arachis hypogaea* zwiększała się wraz ze wzrostem zastosowanej dawki, aż do dawki czynnika aktywującego 2 g ECH/g sorbentu. Dalsze zwiększanie dawki nie miało większego wpływu na proces sorpcji. Według danych literaturowych zajście procesu aminacji umożliwia wstępna aktywacja za pomocą czynników aktywujących, którym może być epichlorohydryna. W zasadowym środowisku epichlorohydryna wchodzi z polisacharydem w reakcję alkilowania. W wyniku reakcji polisacharyd zyskuje pochodzące z epichlorohydryny grupy epoksydowe,



Rys. 1. Wpływ dawki epichlorohydryny na efektywność sorpcji P-PO₄ na łupinach *Arachis hypogaea*
 Fig. 1. Influence of the dose of epichlorohydrin on the effectiveness of the sorption of P-PO₄ on the husks *Arachis hypogaea*

które umożliwiają zajście reakcji z czynnikiem aminującym. W rezultacie sorbent zyskuje dodatkowe grupy aminowe [Xu et al. 2009].

Wpływ pH na efektywność sorpcji P-PO₄

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ odczynu na efektywność sorpcji ortofosforanów. Najwyższą efektywność usuwania biogenu z roztworów wodnych na łupinach niemodyfikowanych uzyskano przy pH 8. Podobną zależność zaobserwowano w badaniach nad sorpcją P-PO₄ na zwęglonych kolbach kukurydzy oraz łupinach kakaowca [Hale et al. 2013]. Natomiast na łupinach aminowanych ze wstępną aktywacją usuwanie P-PO₄ efektywniej zachodziło w roztworach wodnych o pH 5. Zarówno obniżenie jak i wzrost odczynu spowodował zmniejszenie efektywności usuwania anionów fosforanowych przez sorbent. Według Xu i in. zakres pH w przypadku sorpcji anionów na aminowanych produktach naturalnych powinien mieścić się w granicach 5–10 [Xu et al. 2011]. Jest to związane z tym, że w roztworach o pH < 3 wzrasta stężenie kwasu fosforowego, który wykazuje mniejsze powinowactwo z sorbentem [Gisbert et al. 2010]. Natomiast niska efektywność sorpcji w przypadku roztworów o pH > 11 wywołana jest wzrostem ilości jonów OH⁻, które mogą konkurować z jonami fosforanowymi [Gisbert et al. 2010].

Rodzaj testowanego sorbentu miał duży wpływ na zmianę pH roztworu w trakcie sorpcji. W przypadku łupin niemodyfikowanych dla początkowego odczynu roztworu w zakresie pH 5–8, po 60 minutach sorpcji odczyn roztworu ustalał się w granicach pH 6,94–7,54 (rys. 2). Natomiast w przypadku łupin aminowanych dla początkowego odczynu roztworu w zakresie pH

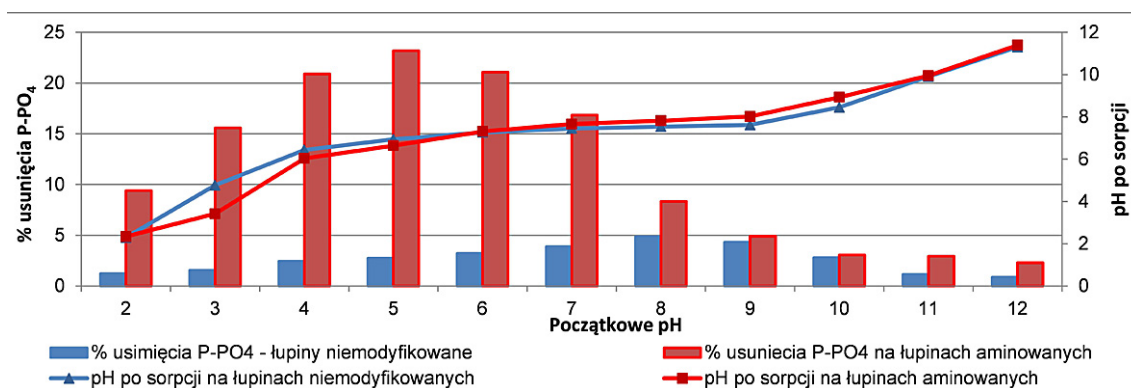
5–8 po procesie sorpcji odczyn roztworu ustalał się w granicach pH 6,64–7,85 (rys. 2).

Na rysunku 3 przedstawiono pH_{ZPC} dla obu sorbentów. W przypadku łupin niemodyfikowanych pH_{ZPC} dążyło do 7,5, natomiast dla łupin aminowanych ze wstępną aktywacją epichlorohydryną do 7,75. Wyższe pH_{ZPC} dla łupin modyfikowanych jest pośrednim dowodem na zajście procesu aminacji, co potwierdzają również Deng i wsp. [2016]. Zdolność łupin do neutralizacji roztworu ma duże znaczenie dla eksploatatorów systemów oczyszczania ścieków, ponieważ nie jest wówczas wymagana korekta pH roztworu po procesie sorpcji.

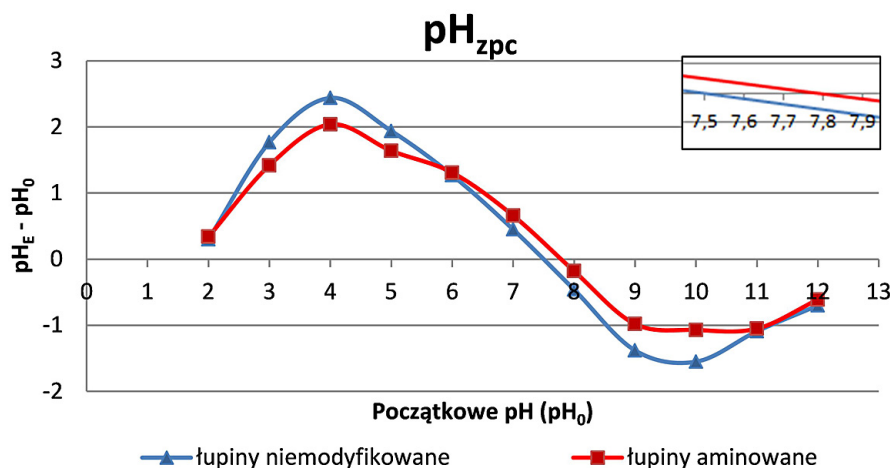
Czas równowagi sorpcji

Na rysunku 4 przedstawiono zależność ilości związanych ortofosforanów od czasu trwania reakcji. Najwyższą efektywność sorpcji P-PO₄ zarówno na łupinach niemodyfikowanych jak i aminowanych dla wszystkich stężeń uzyskano po 60 min procesu. Po tym czasie stężenie P-PO₄ w roztworze zaczęło wzrastać, co sugeruje, że zasorbowane ortofosforowy zaczęły ulegać desorpcji.

Zjawisko uwalniania P-PO₄ może być związane ze zmianą pH roztworu w wyniku jego neutralizacji przez sorbenty, co zostało przedstawione na rysunku 2. Roztwór, w którym odbywa się sorpcja zawsze dąży do uzyskania pH bliskiego pH_{ZPC} sorbentu (pH_{łupiny} ≈ 7,5; pH_{łupiny aminowane} ≈ 7,75). Wzrost pH roztworu powoduje zmniejszenie siły elektrostatycznego przyciągania między centrami sorpcyjnymi sorbentu a anionowymi ortofosforanami. W związku z tym proces sorpcji ortofosforanów na obu sorbentach powinien być przeprowadzany w określonym czasie. Potwierdzone to zostało również w przypadku badań do-

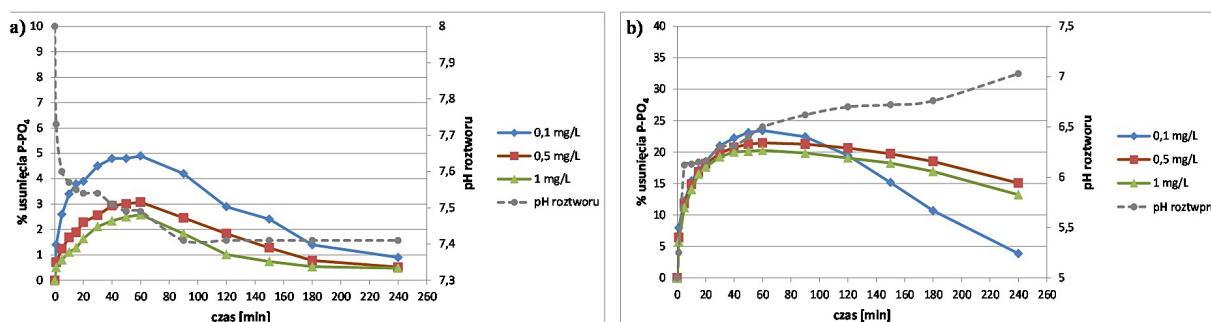


Rys. 2. Wpływ pH na efektywność sorpcji P-PO₄ na łupinach niemodyfikowanych i aminowanych
Fig. 2. Effect of pH value on the effectiveness of P-PO₄ sorption onto husks of unmodified and animated



Rys. 3 Różnica między pH roztworu na początku oraz na końcu sorpcji ortofosforanów w zależności od początkowego pH roztworu

Fig. 3 The pH of the solution before and after sorption of phosphates depending on the initial pH of the solution



Rys. 4 Czas równowagi sorpcji P-PO₄ na a) łupinach niemodyfikowanych i b) łupinach aminowanych

Fig. 4 Determination of equilibrium time of P-PO₄ sorption reaction onto a) husks of unmodified and b) husks of animated

tyczących sorpcji P-PO₄ na płatkach chitynowych i chitozanowych [Szymczyk et al. 2016] oraz sieciowanym chitozanie [Jóźwiak et al. 2016].

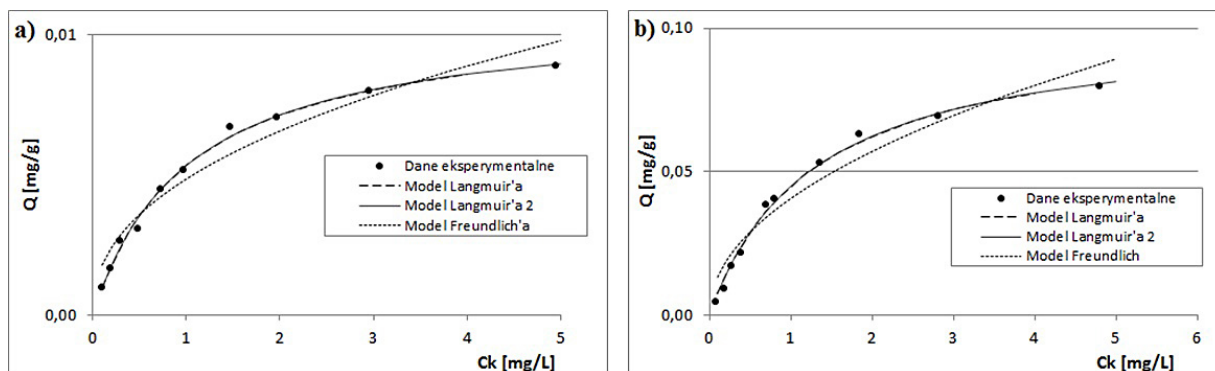
Czas równowagi reakcji dla obu sorbentów określony został dla trzech stężeń 0,1; 0,5 i 1 mg/L ortofosforanów. Zarówno dla łupin niemodyfikowanych jak i aminowanych najwyższą efektywność uzyskano dla najmniejszego stężenia. Również Nguyen i wsp. [2014] oraz Filipkowska i wsp. [2014] potwierdzają, że im niższe początkowe stężenie fosforu w roztworze tym proces sorpcji zachodzi szybciej i bardziej efektywnie.

Maksymalna pojemność sorpcyjna

Na podstawie badań wstępnych przeprowadzono badania pozwalające na ustalenie maksymalnej pojemności sorpcyjnej dla obu sorbentów. Uzyskane dane zostały opisane przez homogeniczny model Langmuir'a, model Freundlich'a i podwójny model Langmuir'a. Dla wszyst-

kich modeli wyznaczono stałe metodą regresji nieliniowej. Miarą dopasowania krzywej do danych eksperymentalnych był współczynnik determinacji R². W obu przypadkach najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych wykazywał model Langmuir'a, co może wskazywać na wiązanie ortofosforanów przez centra aktywne tylko na powierzchni sorbentu. W związku z tym sorbowane cząsteczki nie oddziałują między sobą i nie tworzą wielowarstwy [Dada et al. 2012].

Z danych przedstawionych w na rysunku 5 i w tabeli 4 wynika, że aminacja łupin wpływa na zwiększenie pojemności sorpcyjnej względem ortofosforanów. Maksymalna pojemność sorpcyjna dla łupin aminowanych wyniosła 0,10 mg/g, natomiast dla niemodyfikowanych – 0,011 mg/g. Różnice zdolności sorpcyjnych sorbentów względem P-PO₄ wynikają z ich innej struktury chemicznej, która uległa zmianie w wyniku zastosowanej w pracy modyfikacji. Modyfikacja polegała na wprowadzeniu w strukturę chemiczną



Rys. 5. Maksymalna pojemność sorpcyjna a) łupin niemodyfikowanych i b) łupin aminowanych względem P-PO₄

Fig. 5. Experimental results and isotherms of P-PO₄ sorption onto a) husks of unmodified and b) husks of animated

Tabela 4. Stałe wyznaczone z modelu Langmuir’a oraz Freundlich’a i podwójnego modelu Langmuir’a
Tabela 4. Constants determined from the Langmuir, Freundlich model and double model Langmuir

Sorbent	Model Langmuir’a			Model Freundlich’a			Podwójny model Langmuir’a					
	Q _{max} [mg/g]	Kc	R ²	n	K	R ²	Q _{max} [mg/g]	b ₁	k ₁	b ₂	k ₂	R ²
Łupiny niemodyfikowane	0,011	0,977	0,994	0,436	0,005	0,974	0,011	0,006	0,977	0,005	0,977	0,994
Łupiny aminowane	0,102	0,782	0,998	0,489	0,041	0,990	0,102	0,071	0,782	0,031	0,782	0,993

łupin grup aminowych, które są odpowiedzialne za proces sorpcji anionów, co wpłynęło na około dziesięciokrotne zwiększenie ich pojemności sorpcyjnej względem fosforanów [Deng and Li 2016]. Potwierdzają to również Hamoudii i wsp. [2013], który badali zdolności sorpcyjne krzemionki niemodyfikowanej i aminowanej. Według naukowców wprowadzenie w strukturę sorbentu grup aminowych wielokrotnie zwiększa pojemność sorpcyjną względem P-PO₄.

PODSUMOWANIE

Pojemność sorpcyjna zależy między innymi od budowy sorbentu oraz parametrów procesu tj. pH i czasu równowagi procesu. Wyniki przedstawione w pracy pokazują, że niemodyfikowane łupiny cechują się bardzo niską efektywnością sorpcji P-PO₄ głównie ze względu na ich budowę, w której dominują polisacharydy bogate w grupy hydroksylowe o ujemnym ładunku. Zaproponowana w pracy aminacja ze wstępną aktywacją miała na celu zmianę charakteru sorbentu poprzez wprowadzenie grup aminowych w strukturę chemiczną łupin. Potwierdzeniem zasadności

modyfikacji jest wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej, która dla niemodyfikowanych łupin *Arachis hypogaea* wyniosła 0,011 mg/g, natomiast dla aminowanych łupin jest około dziesięciokrotnie wyższa i wyniosła 0,10 mg/g.

Oprócz budowy sorbentu na efektywność usuwania P-PO₄ ma wpływ pH roztworu w jakim przeprowadzany był proces. Optymalne pH sorpcji ortofosforanów na niemodyfikowanych łupinach to pH 8, natomiast aminowanych pH 5. Układ, zawsze dąży do uzyskania wartości pH bliskiego punktowi ładunku zerowego dla łupin niemodyfikowanych pH_{ZPC} ≈ 7,5 i aminowanych pH_{ZPC} ≈ 7,75. Rozwiązuje to problem neutralizacji ścieków po procesie sorpcji. Negatywnym skutkiem zmiany pH podczas sorpcji ortofosforanów jest możliwość uwalniania wcześniej zasorbowanego biogenu z powrotem do roztworu. Czas, po którym następuje desorpcja biogenu przez sorbenty to 60 min.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane w ramach projektu nr 18.610.017–300 Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Polska.

LITERATURA

- Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38–45
- Deng H., Li K. 2016. Efficient removal of arsenate by a surface functionalized chelating fiber based on polyacrylonitrile. *Environmental Progress & Sustainable Energy*; DOI:10.1002/ep.12404
- Filipkowska U., Józwiak T., Szymczyk P. 2014. Application of cross-linked chitosan for phosphate removal from aqueous solutions. *Progress in the Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 19, 5–14
- Gisbert R., García G., Koper M. T. 2010. Adsorption of phosphate species on poly-oriented Pt and Pt (111) electrodes over a wide range of pH. *Electrochimica Acta*, 55(27), 7961–7968
- Hale S.E., Alling V., Martinsen V., Mulder J., Breedveld G.D., Cornelissen G. 2013. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere*, 91, 1612–1619
- Hamoudi S., Belkacemi K. 2013. Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling. *Fuel*, 110, 107–113
- Józwiak T., Filipkowska U., Szymczyk P., Mielcarek A. 2016. Sorption of nutrients (orthophosphate, nitrate III and V) in an equimolar mixture of P–PO 4, N–NO 2 and N–NO 3 using chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.008
- Kumar M., Badruzzaman M., Adham S., Oppenheimer J. 2007. Beneficial phosphate recovery from reverse osmosis (RO) concentrate of an integrated membrane system using polymeric ligand exchanger (PLE). *Water research*, 41(10), 2211–2219.
- Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J., Bolan N.S. 2014. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8), 847–907
- Nguyen T.A.H., Ngo H.H., Guo W.S., Zhou J.L., Wang J., Liang H., Li G. 2014. Phosphorus elimination from aqueous solution using ‘zirconium loaded okara’ as a biosorbent. *Bioresource technology*, 170, 30–37
- Panthapulakkal S., Zereskian A., Sain M. 2006. Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites. *Bioresource technology*, 97(2), 265–272
- Szymczyk P., Filipkowska U., Józwiak T., Kuczajowska-Zadrożna M. 2016. Phosphate removal from aqueous solutions by chitin and chitosan in flakes. *Progress on chemistry and application of chitin and its derivatives*, Vol. XXI: 260–272
- Wartelle L.H., Marshall W.E. 2006. Quaternized agricultural by-products as anion exchange resins. *Journal of environmental management*, 78(2), 157–162.
- Xu X., Gao B., Wang W., Yue Q., Wang Y., Ni S. 2009. Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: characteristics, kinetic and column studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 70(1), 46–52
- Xu X., Gao B., Yue Q., Zhong Q. 2011. Sorption of phosphate onto giant reed based adsorbent: FTIR, Raman spectrum analysis and dynamic sorption/desorption properties in filter bed. *Bioresource technology*, 102(9), 5278–5282
- Yan L.G., Xu Y.Y., Yu H.Q., Xin X.D., Wei Q., Du B. 2010. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites. *Journal of hazardous materials*, 179(1), 244–250.