

Piotr Maćczak

Wydział Chemii

Katedra Chemii Biomedycznej i Polimerów

**Zastosowanie flokulantów na bazie chitozanu i skrobi do
oczyszczania wody technologicznej z płukania filtrów
stosowanych w procesie uzdatniania wody podziemnej**

Rozprawa doktorska przygotowana pod kierunkiem:

prof. dr hab. Halina Kaczmarek

Opiekun pomocniczy:

mgr Katarzyna Wojciechowska

Toruń 2024

Niniejsza rozprawa doktorska wykonana została w ramach II edycji programu „Doktorat wdrożeniowy” w ramach umowy trójstronnej pomiędzy Piotrem Maćzakiem, Przedsiębiorstwem Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Kutnie, a Uniwersytetem Mikołaja Kopernika w Toruniu i współfinansowana z środków MNiSW (obecnie MEiN)

Podziękowania

Szczególne podziękowania składam mojej promotorce, Pani prof. dr hab. Halinie Kaczmarek za opiekę merytoryczną oraz pomoc w trakcie prowadzonych badań naukowych i redagowania niniejszej pracy doktorskiej.

Pani dr hab. Marcie Ziegler-Borowskiej, prof. UMK za umożliwienie realizacji badań i pomoc w redagowaniu wyników pracy.

Dziękuję mojej rodzinie za okazane wsparcie.

Dziękuję Pani Katarzynie Wojciechowskiej za opiekę merytoryczną oraz Pani dr hab. Aleksandrze Burkowskiej-But, prof. UMK za pomoc w realizacji badań naukowych.

Doctoral thesis

Piotr Maćczak

Application of flocculants based on chitosan and starch for purification technological water from rinsing of filters used in process of groundwater treatment

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów	7
1 Wstęp.....	9
1.1 Oczyszczanie wody technologicznej pochodzącej z płukania filtrów stosowanych w procesie uzdatniania wody podziemnej	9
1.2 Bioflokulanty polisacharydowe stosowane w uzdatnianiu wody.....	15
1.3 Mechanizmy flokulacji.....	34
1.3.1 Kompresja warstwy dyfuzyjnej.....	36
1.3.2 Koagulacja zmiatająca	36
1.3.3 Neutralizacja ładunku cząstki	37
1.3.4 Adsorpcja umożliwiająca mostkowanie cząstek.....	37
1.4 Metody określania efektywności flokulacyjnej.....	38
2 Cel pracy	43
3 Część eksperymentalna	45
3.1 Zastosowane materiały, synteza i przygotowanie próbek	45
3.1.1 Materiały	45
3.1.2 Próbkki wody	45
3.1.3 Koagulant	46
3.1.4 Flokulanty poliakrylamidowe	47
3.1.5 Synteza pochodnych polisacharydowych	48
3.2 Metodyka badań	50
3.2.1 Stopień podstawienia (DS).....	50
3.2.2 Analiza elementarna.....	51
3.2.3 Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni ATR-FTIR	52
3.2.4 Obrazowanie skaningowym mikroskopem elektronowym SEM.....	52
3.2.5 Analiza Termiczna.....	52

3.2.6	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR.....	52
3.2.7	Jar Test i ocena właściwości flokulacyjnych.....	53
3.2.8	Badanie biodegradacji.....	54
4	Wyniki i dyskusja.....	56
4.1	Wstępne badania porównawcze	56
4.2	Synteza pochodnych polisacharydowych.....	60
4.3	Analiza elementarna i stopień podstawienia	62
4.4	Spektroskopia FTIR	65
4.5	Obrazowanie skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM)	70
4.6	Analiza termiczna.....	74
4.7	Spektroskopia NMR.....	78
4.8	Jar Test – badanie właściwości flokulacyjnych.....	82
4.9	Badania biodegradacji	89
5	Dyskusja podsumowująca.....	96
6	Wnioski.....	101
7	Streszczenie.....	103
8	Abstract	105
9	Literatura	107
10	Spis tabel.....	130
11	Spis rysunków	131

Wykaz stosowanych skrótów

SUW – Stacja Uzdatniania Wody

NTU – (z ang. Nephelometric Turbidity Unit) nefelometryczna jednostka mętności

ST – skrobia kukurydziana

CT – chitozan

DST – skrobia dialdehydowa

DCT – chitozan dialdehydowy

CMS – skrobia karboksymetylowa

CMC – chitozan karboksymetylowy

DS – stopień podstawienia [%]

PAM – poliakrylamid

AGU – jednostka anhydroglukozy

M_{AGU} – masa molowa jednostki anhydroglukozy

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourierską

TGA – analiza termograwimetryczna

DTG – termograwimetryczna różniczkowa

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy

BZT – biologiczne zapotrzebowanie tlenu

BOD – (ang. *biochemical oxygen demand*) biologiczne zapotrzebowanie tlenu

ChZT - chemiczne zapotrzebowanie tlenu

M_R – stopień redukcji mętności

M_F – średnia wartość mętności próbki wody po procesie flokulacji

M_X – średnia wartość mętności surowej wody popłucznej

Fe_R – stopień redukcji stężenia żelaza

Fe_F – średnie stężenie żelaza w próbce wody po flokulacji

Fe_X – średnie stężenie żelaza w surowej wodzie popłucznej

DS_C – stopień podstawienia pochodnych karboksymetylowych

DS_D – stopień podstawienia pochodnych dialdehydowych

1 Wstęp

1.1 Oczyszczanie wody technologicznej pochodzącej z płukania filtrów stosowanych w procesie uzdatniania wody podziemnej

Woda stanowi jeden z głównych elementów budulcowych wszystkich organizmów i jest podstawą życia na Ziemi. Jej bezpieczeństwo i jakość mają zasadnicze znaczenie dla rozwoju i dobrobytu człowieka. Jednak postępująca antropopresja i będące tego konsekwencją niekorzystne zmiany klimatyczne powodują degradację środowiska i ograniczenie dostępności wody pitnej. Dlatego w nadchodzących latach do najważniejszych wyzwań będzie należało oszczędne i racjonalne gospodarowanie zasobami naturalnymi wody na Ziemi. Jednocześnie zwiększające się zanieczyszczenie środowiska powoduje konieczność stosowania coraz bardziej złożonych technologii oczyszczania wody na cele komunalne. Paradoksalnie może to powodować obciążenie dla środowiska naturalnego, poprzez zwiększenie ilości szkodliwych odpadów i energochłonności ich przetwarzania. Z tego powodu niezwykle ważne jest poszukiwanie sposobów zabezpieczenia zasobów wody pitnej oraz jej racjonalnego wykorzystania z zastosowaniem metod przyjaznych środowisku. Jedną z takich metod jest gospodarka obiegu zamkniętego, czy też ograniczania strat wody w procesach technologicznych, coraz częściej stosowana także w systemach wodociągowych.

Niezależnie od przyjętej technologii oczyszczania wody, filtracja jest podstawowym procesem stosowanym w Stacjach Uzdatniania Wody (SUW) na całym świecie. Generuje to straty wody rzędu kilku do nawet kilkunastu procent wody uzdatnianej [1]. W SUW w Kutnie stosowany jest układ oczyszczania i zawracania wody powstającej podczas płukania filtrów, czyli wody popłucznej, zwanej potocznie popłuczynami. Pozwala to na ograniczenie strat wody do niespełna 1% wody uzdatnianej w skali roku (wg danych za rok 2022- Tab. 1 poniżej).

Tab. 1. Zestawienie przepływu wody w procesie technologicznym na SUW Graniczna w Kutnie

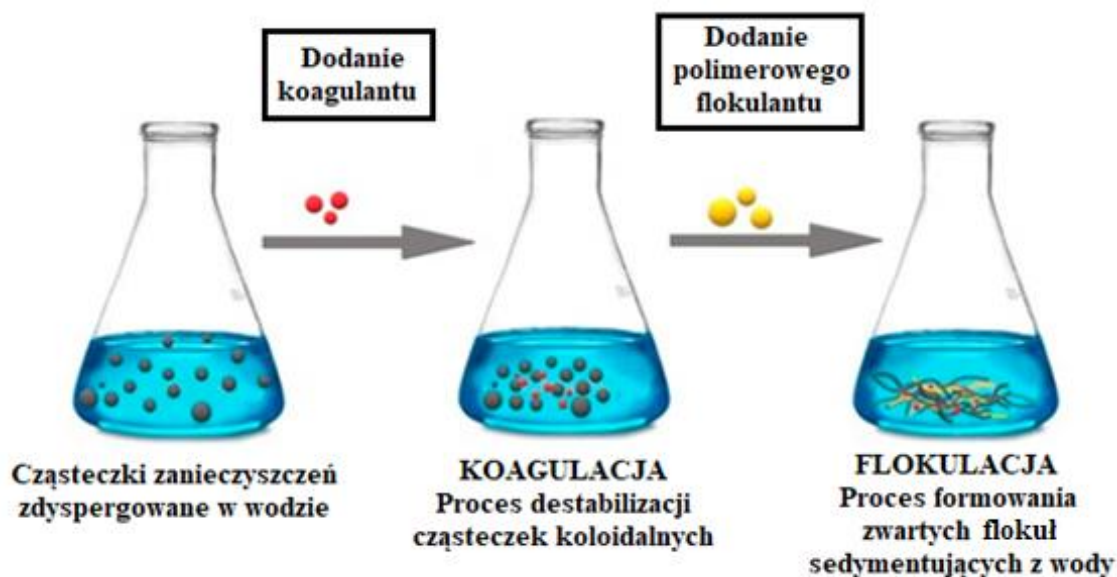
Okres	Produkcja wody [m ³]	Woda popłuczna [m ³]	Straty wody [m ³]	Oszczędność wody [m ³]
Doba	7969	1271	78	1193
Miesiąc	242 392	38 667	2377	36 290
Rok	2 908 703	464 006	28 519	435 487

Popłuczyny powstające po procesie filtracji wody podziemnej ujmowanej na cele komunalne w Kutnie zanieczyszczone są najczęściej zawieszonymi cząstkami koloidalnymi wywołującymi podwyższoną mętność i niepożądaną barwę, których przyczyną w głównej mierze jest wysoka zawartość związków żelaza.

Najczęściej stosowanymi i wysoce efektywnymi metodami usuwania tego typu zanieczyszczeń jest koagulacja i flokulacja [2], które umożliwiają destabilizację zdyspergowanego układu i agregację cząstek w powstającej mikrozwiesinie. W procesie tym wykorzystuje się środki oparte na związkach polimerowych zwane flokulantami (także środkami klarującymi lub flokującymi). O wyborze skutecznego czynnika decyduje przede wszystkim jego zdolność do wiązania koloidalnych zanieczyszczeń i tworzenia zwartych, trudno rozpuszczalnych osadów ułatwiających ich mechaniczne usuwanie z wody. Flokulacja i koagulacja są jednymi z najbardziej ekonomicznych metod usuwania zanieczyszczeń z układów wodnych. Procesy technologiczne wykorzystujące te zjawiska nie są kosztochłonne z uwagi na prostotę ich mechanizmu działania.

Mimo, że flokulacja jest bezpośrednim rezultatem koagulacji warto podkreślić, że oba te procesy, należy rozpatrywać jako odrębne zjawiska [3–5]. Koagulacja jest procesem, w którym dochodzi do łączenia cząstek koloidalnych w większe agregaty. W pierwszym etapie koagulacji (po dodaniu elektrolitu zwanego koagulantem), w wyniku redukcji potencjału elektrokinetycznego, dochodzi do destabilizacji cząstek koloidalnych, które ulegają kolizjom międzycząsteczkowym. Prowadzi to do tworzenia się coraz większych aglomeratów zwanych flokułami lub kłaczkami (z ang. *floc*), które w późniejszym etapie ulegają sedymentacji pod wpływem działania grawitacji [3,6–8]. Flokulacja poprawia warunki sedymentacji przez łączenie

zdestabilizowanych cząstek w większe, cięższe i bardziej zwarte agregaty, które mogą być potem łatwo odseparowane z wody np. poprzez filtrację, czy na osadniku lamelowym, jak ma to miejsce w SUW w Kutnie. W praktyce technologicznej oba te zjawiska stosowane są poprzez dodanie polimerowego flokulantu, poprzedzone dawką nieorganicznego elektrolitu, pełniącego rolę koagulantu. Kombinacja tych procesów została zilustrowana na poniższym rysunku (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat ilustrujący proces koagulacji i flokulacji [9]

Flokulacja występująca pod wpływem zderzeń cząstek wywołanych ruchami Browna zwana jest perikinetyczną, a w wyniku działania sił zewnętrznych, np.: przez mieszanie – flokulacją ortokinetyczną. Z punktu widzenia technologii wody ta druga ma większe znaczenie, ponieważ dostarcza do układu dodatkową energię zwiększającą częstotliwość zderzeń cząstek zawieszonych w wodzie i przyspiesza proces tworzenia aglomeratów [8,10].

Zastosowany w SUW w Kutnie układ oczyszczania wody popłucznej wykorzystuje zjawisko koagulacji i flokulacji ortokinetycznej. System składa się zasadniczo z dwóch głównych elementów. Pierwszym z nich jest zbiornik flokulacji, podzielony na mniejszą komorę szybkiego mieszania oraz większą komorę wolnego mieszania. Drugi to separator lamelowy, gdzie zachodzi sedimentacja powstającego osadu poflokulacyjnego. Na poniższym rysunku (Rys. 2) niebieskimi strzałkami

zaznaczony został przepływ wody przez elementy układu oczyszczania wody popłucznej.



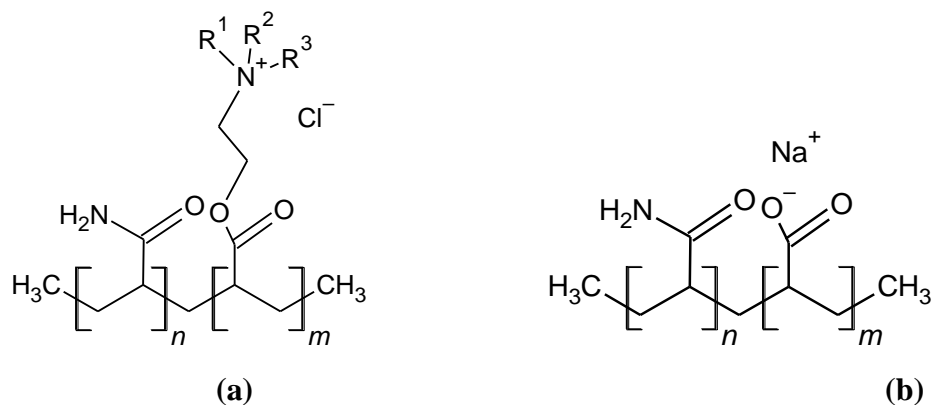
*Rys. 2. Osadnik Lamella ze zbiornikiem flokulacji (na podstawie materiałów informacyjnych firmy AWP Nordic products)
(źródło internetowe: https://awpnp.pl/lib/z206h7/S1301_Lamella_PL_Web-jc08xusc.pdf)*

Woda popłuczna z poszczególnych filtrów zbierana jest w rurze kolektorowej, gdzie następuje dozowanie odpowiednich środków, tj. koagulantu glinowego i poliakrylamidowego flokulantu, skąd woda trafia do zbiornika flokulacji. Po kilkunastosekundowym szybkim mieszaniu przepływa do komory wolnego mieszania, gdzie następuje właściwy proces agregacji cząstek koloidalnych, czyli flokulacja. Tak przygotowana woda kierowana jest na separator lamelowy w celu przyspieszenia procesu sedymentacji. Zawiesiny opadają na powierzchnie poszczególnych płyt i zsuwają się do dolnej części urządzenia, gdzie podlegają zagęszczeniu. Oczyszczona w ten sposób woda przepływa ku górze do kanału wylotowego i zwracana jest na

początek układu uzdatniania wody. Ilość zawracanej wody wynosi średnio 50 m³/h, co oscyluje w granicach 15% produkowanej wody.

Proces oczyszczania wody popłucznej rozpoczyna się od dodania elektrolitu, którym najczęściej jest nieorganiczny koagulant, wywołujący destabilizację cząstek koloidalnych. Zgodnie z teorią DLVO (Dierżagin, Landau, Verwey, Overbeek), na stabilność dyspersyjną układów koloidalnych [11,12], wpływ ma wartość potencjału elektrokinetycznego, nazywanego potencjałem ζ . Na cząsteczki koloidalne działają dwie przeciwstawne siły: przyciągające oddziaływania międzycząsteczkowe, czyli siły van der Waalsa i odpychające siły elektrostatyczne [13]. Poprzez dodanie elektrolitu dochodzi do zubożenia ładunku w podwójnej warstwie elektrycznej koloidu i zmniejszenia potencjału ζ , co prowadzi do zwiększenia przyciągających oddziaływań międzycząsteczkowych, destabilizujących układ. W oczyszczaniu wody i ścieków, jako koagulant stosuje się głównie nieorganiczne sole żelaza i glinu, których hydroliza prowadzi do powstania wodorotlenków żelaza (III) i glinu (III) adsorbujących się na powierzchni cząstek koloidalnych, co prowadzi do zmniejszenia potencjału elektrokinetycznego i w konsekwencji koagulacji. Zapoczątkowuje to proces tworzenia flokuł, które mogą stopniowo ulegać sedymentacji. Dobry koagulant powinien charakteryzować się efektywnością w usuwaniu zanieczyszczeń przy możliwie najmniejszej dawce i w krótkim czasie. Powszechnie stosowane w oczyszczaniu wody nieorganiczne związki, głównie siarczan lub chlorki glinu i żelaza odznaczają się dużą efektywnością oraz dostępnością, niemniej ich skuteczność ograniczona jest przez zmiany pH i wymaga stosowania dużych dawek, co prowadzi do powstawania osadów zawierających jony metali, które mogą wtórnie zanieczyszczać rezerwuar wodny.

Z tego względu, obecnie powszechnie stosowane w procesach technologicznych są środki wspomagające koagulację, polielektrolity zwane flokulantami, które pozwalają zmniejszyć dawkę koagulantu i poprawić efektywność procesu flokulacji. Najczęściej stosowane w technologiach oczyszczania wody są organiczne polimery, takie jak rozpuszczalne w wodzie kopolimery poliakrylamidowe (PAM). Na poniższym rysunku (Rys. 3) przedstawione zostały struktury chemiczne anionowych i kationowych poliakrylamidów stosowanych w procesie oczyszczania wody.



Rys. 3. Struktura chemiczna kationowego poliakrylamidu (a) i anionowego poliakrylamidu (b) [14]

Substancje te są wysoce efektywne w małej dawce, przyspieszając agregację cząstek koloidalnych i tworzenie większych, bardziej zwartych aglomeratów [2,9]. Jednak i w tym przypadku, stosowanie tych środków nie jest obojętne dla środowiska i może stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka z uwagi na obecność toksycznych monomerów (takich, jak akrylamid wykazujący właściwości kancerogenne i neurotoksyczne [15,16]), mogących przedostać się do oczyszczanej wody. Kolejny problem stanowią mogące powstające osady poflokulacyjne. Syntetyczne flokulanty odznaczają się słabym bądź całkowitym brakiem zdolności do biodegradacji, co utrudnia ich utylizację powodując dodatkowe obciążenie dla środowiska naturalnego. Dlatego również ważnym aspektem, jak zdolność do wiązania zanieczyszczeń, jest minimalizacja negatywnych skutków ekologicznych wynikających ze stosowania nieorganicznych koagulantów i syntetycznych flokulantów. Obecnie głównym obiektem zainteresowań badań naukowych stały się biopolimery, szczególnie polisacharydy z uwagi na ich szeroką dostępność, biodegradowalność i dużą zdolność do adsorpcji zanieczyszczeń obecnych w wodzie [9,17,18].

Polisacharydy to związki wielkocząsteczkowe zbudowane z powtarzających się jednostek monosacharydów (przede wszystkim glukozy i fruktozy) połączone w rozbudowane łańcuchy wiązaniami glikozydowymi. Związki te są produktami pochodzenia naturalnego wytwarzanymi przez rośliny (jak np.: celuloza, skrobia czy pektyny), grzyby lub w organizmach zwierząt, np.: chitozan będący pochodną chityny stanowiącej budulec pancerzy skorupiaków (homary, kraby, krewetki), czy owadów. Ich swoiste właściwości wynikają z obecności aktywnych grup funkcyjnych, przede

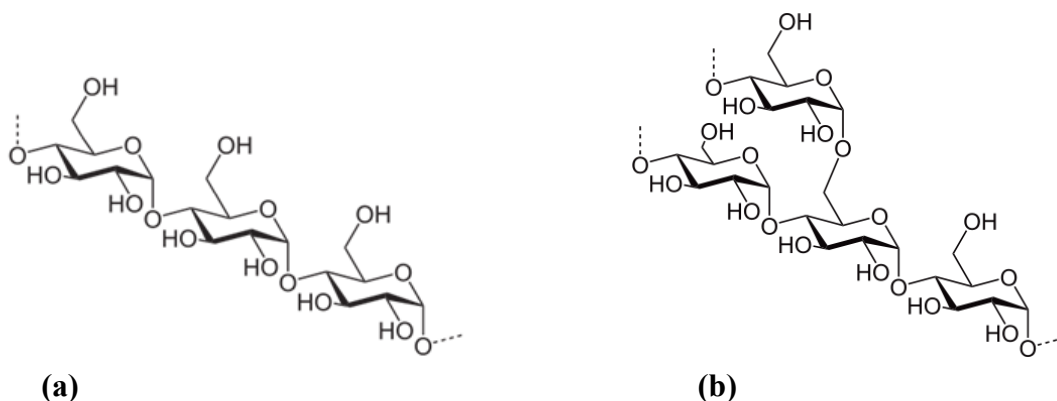
wszystkim hydroksylowych (-OH), aminowych (-NH₂) i karboksylowych (-COOH) zdolnych do wiązania różnych zanieczyszczeń w procesie flokulacji. Dodatkową zaletą flokulantów na bazie polimerów naturalnych jest łatwość modyfikacji w celu zwiększenia ich efektywności flokulacyjnej.

Połączenie właściwości polimerów naturalnych i rozpuszczalnych w wodzie polimerów syntetycznych pozwala na tworzenie nowych, wysoce skutecznych flokulantów. Przykłady opisano w pracach dotyczących zastosowania skrobi, chitozanu czy celulozy i ich pochodnych z akrylamidem w oczyszczaniu wody i ścieków [16,17,18].

1.2 Bioflokulanty polisacharydowe stosowane w uzdatnianiu wody

Organiczne flokulanty są to najczęściej liniowe polimery zarówno naturalne, jak i syntetyczne o dużej masie cząsteczkowej (dochodzącej do 10⁷ Da) [19]. W świetle zachodzących niekorzystnych zmian środowiska rośnie potrzeba stosowania bardziej zrównoważonych i proekologicznych technologii uzdatniania wody. Stąd coraz częściej podejmuje się badania nad możliwością zastąpienia syntetycznych flokulantów przez polimery naturalne, wśród których polisacharydy zyskują coraz większą popularność [9].

Pierwszym przykładem polisacharydowego flokulantu jest skrobia. Jest to jeden z najbardziej rozpowszechnionych biopolimerów w naturze, stanowiący materiał zapasowy wielu roślin: ziemniaków, kukurydzy czy ryżu. Strukturalnie skrobia składa się z dwóch jednostek: nierozpuszczalnej w wodzie, rozgałęzionej amylopektyny (poli- α -1,4-D-glukopiranozyd i α -1,6-D-glukopiranozyd) (Rys. 4b) i amylozy, zbudowanej z liniowych łańcuchów glukozy połączonej wiązaniami α -1,4-glikozydowymi (Rys. 4a).



Rys. 4. Struktura chemiczna jednostek skrobi: (a) amyloza, (b) amylopektyna [14]

Skrobia wykorzystywana jest jako flokulant w różnej formie, jednak najczęściej w postaci kopolimerów z poliakrylamidem, co znacząco poprawia jej właściwości flokulacyjne [9,14,20]. Komercyjnie dostępna ziemniaczana skrobia kationowa BORCET (szczepiona solą amoniową - chlorkiem 2,3-epoksypropylotrimetyloamoniowym) została zbadana pod kątem efektywności flokulacyjnej w pracach autorstwa Ziółkowskiej i in [20,21]. Wykazano, że skrobia o wysokim stopniu podstawienia (SD), rzędu 0,15-0,20 pozwalała na redukcję mętności wodnych zawiesin glinokrzemianowych porównywalną z syntetycznymi flokulantami.

W literaturze znaleźć można także przykłady stosowania skrobi modyfikowanej w wyniku kopolimeryzacji szczepionej [22–25]. Huang i inni [24] otrzymali serię flokulantów na bazie skrobi szczepionej czwartorzędową solą amoniową, chlorkiem poli(2-metakryloiloksyetylo)trimetyloamonu (St-g-PDMC) o różnym stopniu podstawienia. Badania wykazały nie tylko właściwości flokulacyjne względem kaolinowych zawiesin, ale także antybakteryjne (usunięte zostały bakterie *Escherichia coli*). Innym ciekawym przykładem jest praca autorstwa Li, i in. [26], którzy otrzymali dwa rodzaje flokulantów na bazie skrobi karboksymetylowej (CMS) szczepionej chlorkiem (2-hydroksypropylo)trimetyloamonu (CTA). Stwierdzono, że związek o wyższej zawartości CTA posiadał dodatni ładunek powierzchniowy (CMS-CTA-P), a o mniejszym stopniu podstawienia był naładowany ujemnie (CMS-CTA-N). Wynikało to z różnicy stosunków molowych grup funkcyjnych obecnych w obu formach polimerów. W CMS-CTA-N przeważały grupy karboksymetylowe (62,3%, przy DS równym 27,4%), które w wyniku deprotonacji w badanych roztworach

wodnych miały charakter anionowy. Natomiast CMS o większym stopniu podstawienia, miał większą ilość czwartorzędowych grup amoniowych (43,2%) nadając cząsteczce dodatni ładunek. W przeprowadzonych testach wykorzystano zawiesiny kaolinu i hematytu, jako modelowe roztwory wodne, a obserwacje pozwoliły określić, że najlepsze właściwości flokulacyjne posiadały polimery o przeciwnym ładunku do cząsteczek zanieczyszczeń.

Nieco inny sposób modyfikacji skrobi polega na wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego. Zastosowanie tej techniki, poprzez podgrzanie polimeru w reaktorze mikrofalowym pozwala na zmianę właściwości fizyko-chemicznych, głównie rozpuszczalności i lepkości, co ma wpływ na proces flokulacji [27–29]. W badaniach Mishra i in. [22] zaproponowany został sposób otrzymywania kopolimeru szczepionego skrobi i poliakrylamidu w obecności azotanu cerowo-amoniowego jako inicjatora generującego wolne rodniki pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem mikrofalowym. Otrzymany w ten sposób polimer (St-g-PAM) posiadał wyższą lepkość, co wpłynęło na zwiększenie efektywności flokulacyjnej.

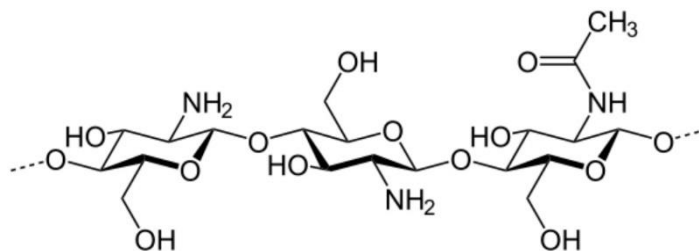
Nemtanu i in. [30] otrzymali kopolimery skrobi i poliakrylamidu z dodatkiem nanocząstek srebra, stosując napromienianie przyspieszoną wiązką elektronów, jako inicjatora wolnych rodników. Powstały flokulant wykorzystali w badaniach zanieczyszczonej próbki wody pochodzącej z zakładów przetwórstwa mięsnego. Otrzymane wyniki potwierdziły dużą efektywność flokulacyjną, redukując zawartość zanieczyszczeń, w tym przede wszystkim substancji tłuszczowych.

Skrobia wykorzystywana jako flokulant może być pozyskiwana z różnych źródeł roślinnych, jak kukurydza, ziemniaki, zboża czy palma olejowa [21,31,32]. Jednak niezależnie od źródła pochodzenia, modyfikowana skrobia odznacza się wysoką efektywnością flokulacyjną, co wskazuje na duży potencjał aplikacyjny tego typu polielektrolitów. Przykłady flokulantów na bazie skrobi zostały przedstawione w tabeli poniżej (Tab. 2).

Tab. 2. Przykłady zastosowania flokulantów na bazie skrobi

Bioflokulant	Zastosowanie	Źródło
Skrobia kationowa	Usuwanie mętności z zawiesiny kaolinu, bentonitu i naturalnej glinki	[20,21]
St-g-PDMC (chlorek poli(2-metakryloiloksyetylo)trimetyloamoniowy szczepiony skrobią)	Klarowanie zawiesiny kaolinowej i usuwanie bakterii <i>Escherichia coli</i>	[24]
AGSF (karboksylowana skrobia szczepiona akrylamidem i kwasem 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowym)	Usuwanie błękitu metylenowego (MB), tetracykliny (TC) i jonów Cu^{2+}	[33]
Cationic OPT starch (kationowa skrobia z pnia palmy olejowej)	Usuwanie atrazyny	[31]
CMS-CTA (skrobia karboksymetylowa (CMS) szczepiona chlorkiem (2-hydroksypropylo)trimetyloamoniem (CTA))	Klarowanie zawiesiny kaolinu i hematytu	[26]
DCS (dyspergowalna skrobia kationowa)	Klarowanie zawiesiny kaolinu	[34]
St-g-PAM (skrobia szczepiona poliakrylamidem)	Klarowanie zawiesiny kaolinu	[22]
HES-g-Poly-(DMA-co-AM) (poli-(N,N-dimetyloakrylamido-koakrylamid) szczepiony hydroksymetyloskrobią)	Usuwanie jonów metali	[35]
HES-g-Poly-(DMA-co-AA) (kwas poli(N,N-dimetyloakrylamido-koakrylowy) szczepiony hydroksymetyloskrobią)	Usuwanie barwników z roztworów wodnych	[23]
St-g-AMD (kopolimer akrylamidu szczepiony skrobią)	Uzdatnianie ścieków pochodzących z zakładów przetwórstwa mięsnego	[30]

Kolejnym polisacharydem stosowanym w procesie flokulacji jest chitozan. Jest to N-deacetylowana pochodna chityny, związku budulcowego pancerzy skorupiaków (np.: krabów lub krewetek) i ścian komórkowych grzybów. Chitozan jest liniowym kopolimerem β -(1,4)-2-acetamido-D-glukozy i β -(1,4)-2-amino-D-glukozy (Rys. 5) [36,37].



Rys. 5. Fragment struktury chemicznej chitozanu [14]

Jego synteza polega na deacetylacji chityny przy użyciu wodorotlenku sodu, co prowadzi do otrzymania kopolimeru o różnym stopniu deacetylacji (DD%), od 60% do 100% i decyduje o właściwościach użytkowych tego polimeru. Chitozan posiada duży potencjał aplikacyjny w uzdatnianiu wody i ścieków z uwagi na swoje unikalne właściwości, jak nietoksyczność czy biodegradowalność [38]. Obecność grup hydroksylowych i aminowych powoduje, że może on reagować z cząsteczkami zanieczyszczeń obecnych w wodzie o różnym charakterze [39–42]. Ponadto chitozan wykazuje zdolność do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, a także chelatacji jonów metali [43].

Pomimo wielu zalet, chitozan jest nierozpuszczalny w wodzie, dlatego podobnie do skrobi poddaje się go modyfikacji w celu poprawy jego właściwości aplikacyjnych i efektywności flokulacyjnej [9]. Istnieją nieliczne doniesienia literaturowe, w których opisane zostało wykorzystanie chitozanu w jego natywnej formie [14,44,45]. Przykładem jest praca autorstwa F.W. Pontius [44], w której efektywność polisacharydu, jako koagulantu została porównana z powszechnie stosowanymi nieorganicznymi solami glinu i żelaza w serii, tzw. testów słoikowych (Jar Test) z wykorzystaniem próbek wody ze zbiorników naturalnych. Chitozan w dawce 8 mg/L pozwalał na obniżenie mętności wody o 68,9%, podczas gdy siarczan glinu i chlorek żelaza redukował mętność w ponad 95%. Podobne badania zostały opisane przez Al-Manhel i współpracowników, w których chitozan po rozpuszczeniu w kwasie octowym użyto do oczyszczania wody pobranej z lokalnej rzeki. Wzrost stężenia chitozanu w wodzie powodował istotne zmniejszenie mętności i ilości substancji rozpuszczonych (TDS - Total Dissolved Solids), co potwierdza dużą efektywność flokulacyjną chitozanu. Jednak w obu wymienionych wyżej pracach

stosowane dawki były dość wysokie, a osiągnięty stopień redukcji zanieczyszczeń był mniejszy niż w przypadku konwencjonalnych koagulantów.

Z tego względu chitozan poddaje się modyfikacjom, które mają na celu poprawę jego zdolności flokulacyjnych. Najczęściej stosuje się kopolimery chitozanu i polimerów syntetycznych. Jednym z takich przykładów jest rozpuszczalny w wodzie terpolimer chitozan-akrylamid-kwas fulwowy (CAMFA), otrzymany przez Tao i współpracowników [46]. W swoich badaniach wykorzystywali oni modelowe roztwory wodne trzech barwników używanych w przemyśle tekstylnym: Reactive Black 5 (Rb-5), Acid Blue (Ac-113) i oranż metylowy (MO). Otrzymany związek odznaczał się szczególnie wysoką efektywnością w usuwaniu Rb-5 i Ac-113, redukując zabarwienie wody odpowiednio o 96% i 91,6%. Innym przykładem otrzymywania pochodnej chitozanu o korzystnych właściwościach flokulacyjnych była modyfikacja karboksymetylowanego chitozanu za pomocą chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoni [47]. Badania przeprowadzone na modelowym roztworze zawiesiny kaolinowej zarówno w skali laboratoryjnej, jak i pilotażowej dowiodły, że flokulanty na bazie amfoterycznego chitozanu mają dobre właściwości flokulacyjne w szerokim zakresie pH.

Podobne badania z wykorzystaniem pochodnych karboksymetylowanego chitozanu prowadzone są przez innych badaczy. Z uwagi na swój hydrofilowy charakter oraz biodegradowalność, nietoksyczność i właściwości chelatujące chitozan karboksymetylowy uważany jest za obiecujący adsorbent metali ciężkich [48]. Przykładem jest praca, w której polisacharyd poddano reakcji z kwasem α -ketoglutarynowym, a następnie na otrzymany półprodukt działano kwasem monochlorooctowym, w wyniku czego otrzymano karboksylowany chitozan (CKCTS) [49]. Badania prowadzono na modelowych roztworach metali Cd (II), Pb (II) i Cu (II). Wyniki potwierdziły dużą zdolność adsorpcji tych metali ciężkich, a efektywność rosła wraz ze wzrostem pH roztworu.

Przykład nowatorskiego, przyjaznego dla środowiska flokulantu został opisany przez Liu i He [50]. W swojej pracy, w wyniku inicjowanej ultradźwiękowo polimeryzacji wolnorodnikowej dwóch monomerów: akrylamidu (AM) i kwasu itakonowego (IA), otrzymano kopolimer zaszczipiony następnie na chitozanie

w wyniku czego powstał nowy związek CS-g-P(AM-IA). Obecność grup karboksylowych w strukturze kopolimeru wpłynęła korzystnie na właściwości chelatujące i flokulacyjne, wykazując wysoką skuteczność usuwania metali ciężkich. Stwierdzono, że stopień usuwania jonów Pb^{2+} osiągnął 84,5% przy dawce flokulantu 3 mg/L.

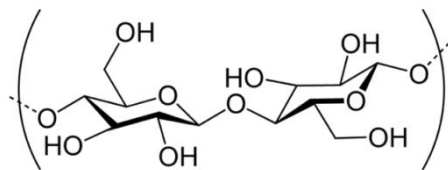
W poniższej tabeli przedstawione zostały przykłady bioflokulantów na bazie chitozanu wraz z ich potencjałem aplikacyjnym (Tab. 3).

Tab. 3. Przykłady zastosowania flokulantów na bazie chitozanu

Bioflokulant	Zastosowanie	Źródło
Roztwór chitozanu	Uzdatnianie wody powierzchniowej	[44]
Roztwór chitozanu	Usuwanie mętności i zmniejszenie parametru substancji rozpuszczonych (TDS)	[45]
CS-g-P(AM-IA) (chitozan szczepiony kopolimerem akrylamidu i kwasu itakonowego)	Usuwanie metali ciężkich	[50]
Poly(CTS-g-AM-MAPTAC) (chitozan szczepiony kopolimerem akrylamidu i chlorku [3-(metakryloamino)propylo]trimetyloamoni)	Usuwanie mętności i bakterii	[51]
MC (chitozan karboksymetylowy modyfikowany Fe_3O_4) MCM (magnetyczny chitozan karboksymetylowy szczepiony akrylamidem) MCAA (magnetyczny chitozan karboksymetylowy szczepiony kwasem 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowym)	Usuwanie metali ciężkich	[52]
CMC-g-PAM (karboksymetylowy chitozan szczepiony poliakrylamidem)	Usuwanie barwników z roztworów wodnych	[39]
CAMFA (terpolimer chitozan-akrylamid-kwas fulwowy)	Usuwanie barwy	[46]
CMC-g-PDMC (chitozan karboksymetylowy szczepiony chlorkiem poli(2-metakryloiloksyetylo)trimetyloamoni)	Usuwanie barwników	[53]
CMC-CTA (amfoteryczny chitozan karboksymetylowy szczepiony chlorkiem 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoni)	Usuwanie mętności	[47]

CAC (karboksylowany chitozan szczepiony kopolimerem akrylamidu i ksantanu sodu)	Usuwanie mętności	[54]
CTS-g-PAA (kopolimer akrylamidu i chlorku 3-akrylamido-propylotrimetyloamonu szczepiony chitozanem)	Usuwanie barwników	[55]
CPCTS-g-P(AM-AMPS) (chitozan szczepiony kopolimerem akrylamidu i kwasu poli(akrylamid-2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowego))	Usuwanie metali ciężkich	[56]
CS-g-PAD (chitozan szczepiony chlorkiem poli(akrylamid-akryloiloksyetylo)trietyloamonu)	Oczyszczanie wody z fosforanu cynku	[57]

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie polisacharydów mogącym znaleźć zastosowanie w produkcji biopolimerowych flokulantów jest celuloza. Jest to liniowy polimer zbudowany z powtarzających się jednostek D-glukozy połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym (Rys. 6).



Rys. 6. Struktura chemiczna celulozy [9]

Zdolność do tworzenia wiązań wodorowych w natywnej strukturze celulozy wpływa na jej wytrzymałość mechaniczną i inne właściwości fizykochemiczne, co determinuje potencjał aplikacyjny polimeru jako bioflokulantu.

Podobnie jak wcześniej wspomniane polisacharydy, celuloza może znaleźć zastosowanie w uzdatnianiu wody w zmodyfikowanej chemicznie formie, np.: kopolimeru. Jednym z bardziej reprezentatywnych przykładów jest praca Okieimen'a i in. [58], w której scharakteryzowane zostały właściwości flokulacyjne kopolimerów karboksymetylowej celulozy z poliakrylamidem w modelowej zawieszynie kaolinu. Otrzymane związki odznaczały się dobrą efektywnością redukcji mętności, porównywalną z komercyjnie dostępnymi polimerami już przy niewielkiej dawce rzędu 4-6 ppm.

Niemniej podobnie do chitozanu i skrobi, celuloza jest nierozpuszczalna w wodzie, co znacznie ogranicza jej potencjał aplikacyjny i z tego względu poddaje się ją różnym modyfikacjom. Pochodne celulozy można otrzymać w wyniku reakcji grup hydroksylowych obecnych w strukturze tego polimeru, co prowadzi do powstania rozpuszczalnej formy jonowej. Znane są liczne doniesienia literaturowe opisujące pochodne anionowe [59–62], kationowe [59,63–65] i amfoteryczne [66], posiadające bardzo dobrą wydajność flokulacyjną.

Jednym z przykładów nowych kationowych układów biopolimerowych jest kompozyt chitozanu i karkosymetylowanej celulozy (Chs/CMC), który został zaproponowany jako środek klarujący w przemyśle spożywczym. W swojej pracy Mohamed Y. Mahgoub i in. [67] wykorzystali Chs/CMC w procesie rafinacji mieszaniny surowego syropu i soku z trzciny cukrowej do usuwania barwy. Otrzymane wyniki wskazywały na bardzo wysoką skuteczność redukcji zabarwienia roztworu, porównywalną z tradycyjnymi metodami klarowania.

W innej pracy [60] zbadano efektywność flokulacyjną anionowej pochodnej nanocelulozy otrzymanej w wyniku reakcji z kwasem dikarboksylovym (DCC), w procesie oczyszczania ścieków komunalnych. Zastosowany biopolimer zmniejszył dwa ważne parametry (mętność oraz wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu – ChZT), co świadczyło o skuteczności procesu.

Innym przykładem otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie pochodnych celulozy jest chemiczna modyfikacja bielonej masy celulozowej o różnej zawartości ligniny pozyskiwanej z eukaliptusa. W wyniku reakcji utleniania masy celulozowej nadjodanem sodu (NaIO_4) otrzymano dialdehydowy półprodukt stanowiący punkt wyjścia do dalszych modyfikacji. Sulfonowanie pirosiarczynem sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) doprowadziło do wytworzenia anionowego polielektrolitu celulozy. Natomiast wprowadzenie grup kationowych w reakcji z odczynnikiem Girarda T (był to hydrazyl chlorku (karboksymetylo)trietyloamoniowy, $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$) pozwoliło na otrzymanie pochodnej kationowej [59]. Modyfikowane materiały celulozowe zostały przetestowane jako flokulanty w procesie oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu tekstylnego. W celu poprawy skuteczności adsorpcji barwnika obecnego w badanych próbkach stosowano dodatek bentonitu jako środka kompleksującego.

Wykonane badania porównawcze z syntetycznymi flokulantami poliakrylamidowymi (powszechnie stosowanymi w oczyszczaniu ścieków) pozwoliły potwierdzić wysoki potencjał aplikacyjny nowych biopolimerów celulozowych.

W poniższej tabeli (Tab. 4) zestawiono różne przykłady materiałów na bazie celulozy wykazujących obiecujące właściwości flokulacyjne.

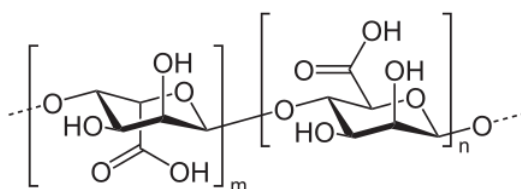
Tab. 4. Przykłady zastosowania flokulantów na bazie celulozy

Bioflokulant	Zastosowanie	Źródło
Celuloza kationowa	Usuwanie barwy wody	[63]
Chs/CMC (kompozyt chitozanu i celulozy)	Usuwanie barwy w procesie rafinacji	[67]
DCC (dikarboksylova celuloza)	Usuwanie mętności w procesie oczyszczania ścieków komunalnych	[60]
HPMC-g-PAM (hydroksypropylo-metyloceluloza szczepiona poliakrylamidem)	Usuwanie mętności z zawiesiny kaolinu i rudy żelaza	[68]
CMCNa (sól sodowa karboksymetylocelulozy)	Usuwanie mętności	[69]
CCNF (nanowłókna celulozy kationowej)	Flokulacja zawiesin celulozowych	[70]
PAETMAC-g-CMC (nanokrystaliczna celuloza szczepiona chlorkiem poliakryloiloksyetylotrimetyloamoni)	Usuwanie barwy	[71]
QC (czwartorzędowa pochodna celulozy rozpuszczalna w wodzie)	Usuwanie barwników z roztworów wodnych	[72]
CDAC (celuloza dialdehydowa modyfikowana pirosiarczynem sodu) ADAC (celuloza dialdehydowa modyfikowana hydrazidem chlorku (karboksymetylo)trietyloamoni)	Oczyszczanie ścieków z przemysłu tekstylnego	[59]
MCC(pAA-co-pDMC) (mikrokrystaliczna celuloza szczepiona kopolimerem kwasu akrylowego i chlorku metakryloksyetylotrimetyloamoni)	Usuwanie barwy i mętności	[66]
Włókna celulozowe, membrany, aerożele i chemicznie modyfikowane materiały celulozowe	Oczyszczanie wody po wyciekach ropy (usuwanie materii organicznej i nieorganicznej, adsorpcja metali ciężkich)	[73]

Oprócz wyżej wspomnianych trzech powszechnie występujących polisacharydów coraz częściej zainteresowanie zyskują inne związki naturalne pochodzenia roślinnego, jak guma ksantanowa, czy pektyny. Ich potencjał aplikacyjny jest też w znacznym stopniu ograniczony przez słabą rozpuszczalność w roztworach wodnych. Z tego względu w celu zwiększenia ich właściwości flokulacyjnych poddaje się je licznym modyfikacjom, najczęściej szczepieniu innymi monomerami.

Sole kwasu alginowego (głównie alginiany sodu), związków należących do grupy węglowodanów, występujących w niektórych wodorostach [74], stanowią potencjalne źródło bioflokulantów. Z uwagi na biodegradowalność, a także obecność grup karboksylowych, które determinują zdolność do wiązania jonów metali ciężkich mogą być cennym materiałem w procesach uzdatniania wody. W pracy Tian i in. [75], otrzymano amfoteryczny flokulant na bazie alginianu i chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamonu (SA-CTA), który zawierał zarówno grupy kationowe $-N^+(CH_3)_3$ jak i anionowe $-COO^-$ wiążące jony Pb^{2+} obecne w wodzie.

Unikatową cechą alginianów jest ich zdolność do reakcji z wielowartościowymi jonami metali i tworzenie stabilnych żeli lub nierozpuszczalnych form polimerowych [76]. Szczególnie alginiany w połączeniu z jonami wapnia Ca^{2+} , tworzą gęste flokuły, które łatwo ulegają sedimentacji [77].

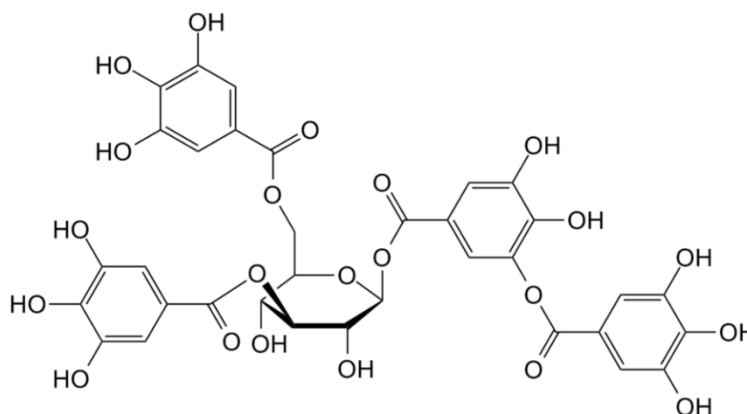


Rys. 7. Struktura chemiczna kwasu alginowego [9]

W literaturze można znaleźć także doniesienia o poszukiwaniu nowych źródeł bioflokulantów. Mogą to być takie związki jak: dekstran, pullulan, lignina, pektyny czy taniny. Stanowią one alternatywę dla syntetycznych polimerów, co może zmniejszyć niekorzystny wpływ na środowisko naturalne w przypadku ich zastosowania jako flokulantów. Większość z tych polimerów, a właściwie ich pochodnych posiada obiecujące właściwości flokulacyjne (np. redukcja mętności czy skuteczna adsorpcja metali i innych zanieczyszczeń koloidalnych obecnych

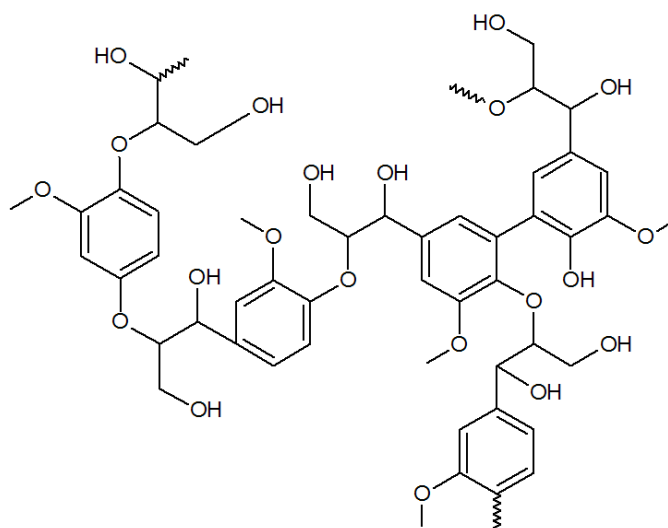
w wodzie), co potwierdzają liczne testy laboratoryjne przeprowadzone na modelowych roztworach.

Taniny [Rys. 8] - złożone związki naturalne należące do grupy polifenoli, zostały zastosowane w oczyszczaniu wody pitnej czy ścieków przemysłowych, zarówno jako koagulant lub środek wspomagający flokulację [78,79].



Rys. 8. Struktura chemiczna kwasu taninowego, należącego do klasy tanin [9]

Ponadto znaleźć można także doniesienia opisujące możliwość wykorzystania ligniny jako bioflokulantu. Jest to organiczny polimer będący częścią tkanki drzewnej wielu roślin, często połączony z celulozą. Zbudowany jest z cząsteczek stanowiących pochodną fenylopropanolu, zawierających pierścień aromatyczny oraz grupy estrowe i hydroksylowe [Rys. 9]. Możliwość bezpośredniego wykorzystania ligniny jest mocno ograniczona z uwagi na brak rozpuszczalności w wodzie, dlatego poddaje się ją modyfikacjom, najczęściej utlenianiu i sulfometylacji [80].



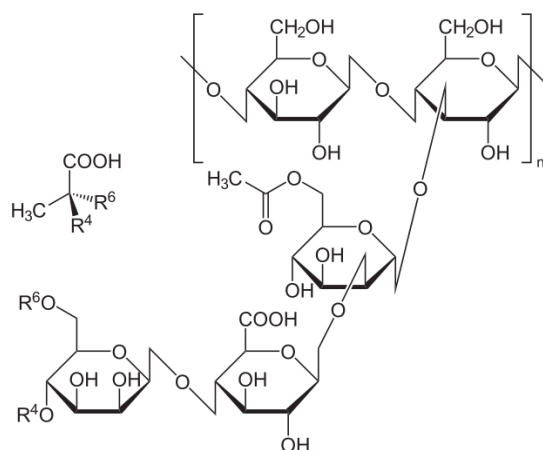
Rys. 9. Fragment struktury chemicznej ligniny [9]

Lignosulfoniany wykazują najbardziej obiecujący potencjał aplikacyjny. Badania potwierdzają, że mają one największą masę cząsteczkową spośród wszystkich pochodnych ligniny, co sugeruje bardzo dobre właściwości flokulacyjne [81,82]. Dodatkowo są rozpuszczalne w wodzie, co podnosi ich efektywność w systemach oczyszczania ścieków [81]. W pracy autorstwa Liu i współpracowników [83] opisano pochodne lignosulfonianu powstałe w wyniku szczepienia monomerami olefinowymi za pomocą polimeryzacji radiacyjnej. Otrzymane związki wykorzystane zostały jako flokulanty do usuwania furfuralu ze ścieków.

W innej pracy zastosowano flokulant na bazie lignosulfonianu, akrylamidu i chitozanu (LAMC) [84]. Otrzymany terpolimer posiadał wysoką wydajność flokulacyjną w usuwaniu barwy wody wywołanej obecnością barwników Acid blue 113 i Reactive black 5 (ponad 95%). Dodatkową zaletą LAMC była rozpuszczalność w wodzie i efektywność w szerokim zakresie pH, co wskazuje na potencjalną możliwość jego zastosowania jako bioflokulantu w praktyce.

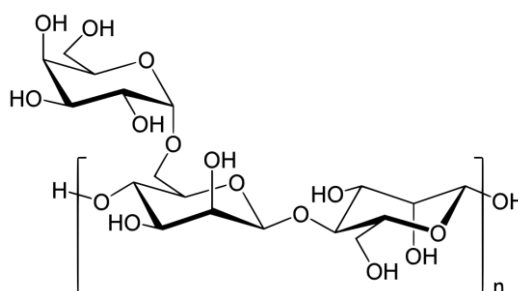
W literaturze znaleźć można także doniesienia o zastosowaniu bioflokulantów będących pochodnymi gum naturalnych. Do takich związków należy guma ksantanowa (zwana także ksantanem), będąca produktem fermentacji węglowodanów przez bakterie *Xanthomonas campestris*. Jest to hydrokoloid składający się z glukozy, mannozy i kwasu glukuronowego oraz częściowo zestyfikowanych kwasów octowego i pirogronowego [Rys. 10].

Zaproponowany został też nowy hybrydowy nanokompozyt guma ksantanowa/krzemionka szczepiona poliakrylamidem (XG-g-PAM/SiO₂). Układ ten został otrzymany w wyniku wprowadzenia na powierzchnię kopolimeru XG-g-PAM nanokrzemionki powstałej w wyniku hydrolizy i kondensacji ortokrzemianu tetraetylu (TEOS). Badanie właściwości flokulacyjnych tych nowych nanokompozytów hybrydowych wykazało związek pomiędzy dawką a mętnością badanych modelowych zawiesin kaolinu i rudy żelaza. Optymalne stężenie polimeru w badanej mieszaninie, wynoszące 2,0–2,5 ppm powodowało zmniejszenie mętności, w wyniku łączenia większej ilości cząstek, które tworzyły bardziej zwarte flokuły. Udowodniono w ten sposób, że modyfikowana guma ksantanowa może być skutecznym flokulantem [85].



Rys. 10. Struktura chemiczna ksantanu [9]

Kolejnym przykładem tego rodzaju związków naturalnych jest guma guar, pozyskiwana z bielma nasion roślin *Cyamopsis tetragonoba* [76]. Jest to polisacharyd należący do grupy galaktomannanów, których łańcuch główny stanowią jednostki mannozy, z bocznymi odgałęzieniami monogalaktozowymi [Rys. 11].



Rys. 11. Fragment struktury chemicznej gumy guar [9]

W celu otrzymania nowego bioflokulantu gumę guar (GG) poddano reakcji polimeryzacji z kwasem itakonowym (IA) z użyciem promieniowania mikrofalowego. Otrzymano serię pochodnych (GG-g-IA) poprzez optymalizację parametrów reakcji, takich jak stężenie monomeru i inicjatora, którym był azotan cerowo-amonowy. Najpierw wykonano analizy z użyciem modelowych roztworów kaolinu i węgla pylistego w celu dobrania optymalnej dawki polimeru. Dla flokulantu GG-g-IA w dawce 4 ppm przeprowadzono badania z wykorzystaniem próbek ścieków komunalnych i wody z lokalnej rzeki. Otrzymane wyniki wykazały ponad 60% wydajność w usuwaniu mętności. Ponadto związek ten wpływał na poprawę innych istotnych parametrów wody, takich jak zasadowość, twardość czy obniżenie BZT [86].

W ostatnich latach można znaleźć także informacje o wykorzystaniu bioflokulantów na bazie dekstranu [87,88], pullulanu [87,89–91], czy pektyny [92–96]. Większość z nich poddaje się modyfikacjom chemicznym i reakcjom polimeryzacji z syntetycznymi monomerami, jak akrylany czy czwartorzędowe sole amoniowe, wprowadzającymi do struktury polimeru grupy aminowe i karboksylowe. Badania wskazują, że posiadają one obiecującą zdolność flokulacyjną w redukcji barwy, mętności, BZT, czy usuwaniu jonów metali ciężkich. Jednak najczęściej prace te dotyczą analiz wykonanych na modelowych roztworach w skali laboratoryjnej i nie znajdują komercyjnego zastosowania.

Przykłady bioflokulantów na bazie wyżej opisanych związków naturalnych oraz ich zastosowania zostały przedstawione w poniższej tabeli (Tab. 5.).

Tab. 5. Przykłady wybranych związków naturalnych pochodzenia roślinnego o potencjale flokulacyjnym

Bioflokulant	Zastosowanie	Źródło
Alginiany		
SAD (alginian sodu – chlorek dimetylodialliloamoniowy)	Usuwanie barwy	[97]
SA-CMC (kulki żelowe alginianu sodu i karboksymetylocelulozy)	Usuwanie jonów Pb ²⁺	[98]
SADC (koniugat dodecyloamoni i pochodnej alginianu sodu)	Usuwanie metali ciężkich i zanieczyszczeń organicznych ze ścieków	[99]

SAG-g-NVP (alginian sodu szczepiony N-vinylo-2-pirolidonem)	Klarowanie zawiesiny pyłu węglowego	[100]
SA-CTA (amfoteryczna pochodna alginianu sodu)	Usuwanie metali ciężkich i kwasów humusowych	[75]
SA-PDMC (alginian sodu- chlorek metakryloetylotrimetyloamoniowy)	Usuwanie kwasów humusowych i kaolinu	[101]
Taniny		
Tanina	Redukcja mętności	[79]
Tanfloc (nazwa własna)	Usuwanie metali ciężkich	[102]
A-TN, Q-TN (modyfikowana chemicznie tanina modrzewiowa i jej czwartorzędowa pochodna)	Flokulacja bakterii sinicowych - <i>Microcystis aeruginosa</i>	[103]
Lignina		
OSKL (sulfometylowa pochodna ligniny kraftowej drewna iglastego)	Usuwanie kationowych barwników	[80]
KLD (kopolimer ligniny kraftowej)	Redukcja mętności	[104]
Pochodne gumy ksantanowej i gumy guar		
XG-g-PAM/SiO₂ (hybrydowy nanokompozyt guma ksantanowa/krzemionka szczepiona poliakrylamidem)	Redukcja mętności zawiesin kaolinu i rudy żelaza i usuwanie jonów Pb ²⁺ z wody	[85][105]
Xantan-g-PDMA (ksantan szczepiony N,N-dimetyloakrylamidem)	Uzdatnianie ścieków	[106]
HPTAC-guar (pochodna gumy guar z chlorkiem hydroksypropylotriamonu)	Redukcja BZT, mętności i zanieczyszczeń biologicznych obecnych w ściekach komunalnych	[107]
CGG (kationowa pochodna gumy guar)	Agregacja bentonitu	[108]

GG-g-IA (guma guar szczepiona kwasem itakonowym)	Redukcja mętności zawiesin kaolinu i węgla pylistego oraz uzdatnianie ścieków komunalnych i wody rzecznej	[86]
Dekstran		
Ionized dextrans Dex-AM-AS (dekstran szczepiony poli(akrylamido-ko-akrylanem sodu))	Usuwanie mętności i pestycydów	[87]
DAB (dekstran szczepiony chlorkiem benzylo(metakryloiloksyetylo)dimetyloamoniowym)	Usuwanie barwników ze ścieków	[88]
Pullulan		
P-g-pNIPAAm (pullulan szczepiony p(N-izopropylakrylamidem))	Redukcja mętności	[109]
Cationic pullulan (kationowy pullulan)	Usuwanie pestycydów i tlenków metali	[89–91]
Pektyna		
PECP (eteryfikowana pektyna cytrusowa modyfikowana chlorkiem poliglinu)	Usuwanie oleju i jonów Cr (VI) ze ścieków	[92]
Pektyna z opuncji figowej <i>Opuntia ficusindica</i>	Usuwanie jonów metali ciężkich	[93]
Pektyna cytrusowa	Flokulacja zawiesiny kaolinowej	[94]
Pektyna z jablek	Flokulacja zawiesiny kaolinowej i zawiesin organicznych	[95]
Pektyna ze skórki pomarańczowej	Redukcja mętności	[96]
Pektyna z okry	Usuwanie cząstek stałych z zawiesiny kaolinowej	[110]

Nowymi źródłami bioflokulantów mogą być także polimery wytwarzane przez mikroorganizmy. W głównej mierze są to egzopolisacharydy, czyli

zewnątrkomórkowe substancje polimerowe produkowane przez wyselekcjonowane szczepy bakterii, grzyby lub glony obecne w środowisku naturalnym [111–113]. Do takich związków zaliczyć można chociażby wspomniany wcześniej pullulan, wytwarzany przez grzyby *Aureobasidium pullulans*, czy ksantan powstający w wyniku fermentacji węglowodanów przez bakterie *Xanthomonas campestris*.

W pracy autorstwa Bisht i Lal [114] zbadana została kinetyka wydajności i mechanizm działania nowego bioflokulantu (BF-VB2) na flokulację zawiesiny kaolinowej. Wyselekcjonowana mieszanina węglowodanów produkowanych przez szczep bakterii *Bacillus sp.* (TERI-VB2) wykazywała wysoką wydajność, redukując w 99% mętność badanych roztworów wodnych.

W podobnych badaniach wykorzystano substancje produkowane przez bakterie *Pseudomonas aeruginosa* [115]. Wyodrębnione związki, stanowiące mieszaninę białek, węglowodanów i ich pochodnych charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami flokulacyjnymi, redukując w ponad 80% mętność, już przy zastosowaniu niewielkiej dawki, rzędu 1%.

W innej pracy zmierzono aktywność flokulacyjną egzopolimeru (R-202) wytwarzanego przez bakterie *Rhodococcus rhodochrous* – wykorzystywane w rolnictwie, jako modyfikatory glebowe stosowane w celu ochrony roślin. Wyselekcjonowany związek stanowiła glikoproteina zawierająca w swojej strukturze grupy hydroksylowe, karboksylowe, aminowe i amidowe, które znacząco wpłynęły na wydajność flokulacyjną przy oczyszczaniu wody zawierającej jony metali ciężkich [116].

Abdel-Aziz i in. [117] zbadali właściwości flokulacyjne egzopolisacharydu wytwarzanego przez grzyba *Mucor rouxii*. Wykazywał on dużą skuteczność w procesie agregacji i strącania węgla drzewnego (użytego jako modelowej zawiesiny wodnej), osiągając wydajność oczyszczania około 99%. Dodatkową jego zaletą była maksymalna efektywność przy małych wartościach pH (3,5–4,5) i wysokiej temperaturze (60–80°C), co znacząco poszerza możliwości wykorzystania tego materiału w oczyszczaniu wody i ścieków pochodzących z przemysłu.

Przykłady potencjalnych zastosowań mikroorganizmów produkujących zewnątrzkomórkowe substancje polimerowe o właściwościach flokulacyjnych zostały wymienione w Tabeli 6.

Tab. 6. Przykłady mikroorganizmów produkujących bioflokulanty i ich potencjalne zastosowanie w uzdatnianiu wody

Zastosowanie	Mikroorganizm [źródło]
Usuwanie metali ciężkich	<i>Bacillus cereus</i> [118] <i>Pseudomonas aeruginosa</i> [115] <i>Citrobacter freundii</i> [119] <i>Bacillus firmus</i> [120] <i>Trichoderma sp.</i> [121] <i>Achromobacter sp.</i> [122]
Oczyszczanie zawiesin glinokrzemianowych i wód powierzchniowych	<i>Enterobacter sp.</i> [123] <i>Streptomyces platensis</i> [124]
Uzdatnianie wody pitnej (przede wszystkim redukcja mętności i ilości zawiesiny całkowitej)	<i>Klebsiella sp.</i> [125] <i>Rhizobium radiobacter</i> [126] <i>Bacillus sp.</i> [120]
Oczyszczanie ścieków przemysłowych (przede wszystkim usuwanie barwników, jonów metali ciężkich i zawiesiny całkowitej oraz redukcja wartości ChZT)	<i>Herbaspirillum sp.; Paenibacillus sp.;</i> <i>Halomonas sp.; Bacillus sp.</i> [127] <i>Staphylococcus sp.; Pseudomonas sp.</i> [128] <i>Serratia sp.</i> [129] <i>Bacillus licheniformis</i> [130] <i>Proteus mirabilis</i> [131] <i>Rhodococcus sp.</i> [116,132] <i>Streptomyces sp.</i> [133] <i>Penicillium sp.</i> [114] <i>Oceanobacillus polygoni</i> [134] <i>Phanerochaete chrysosporium</i> [135] <i>Mucor rouxii</i> [117]
Usuwanie cyst ameby z wody pitnej	<i>Klebsiella pneumoniae</i> [136]

Jak pokazano w skrócie, w ostatniej dekadzie pojawiło się bardzo wiele prac opisujących możliwość wykorzystania polisacharydów w procesie flokulacji. Prace te skupiają się już nie tylko na zastosowaniu związków naturalnych, lecz także na

poszukiwaniu nowych źródeł, jak chociażby ekstrakty roślinne czy produkty syntezy mikroorganizmów. Ich biodegradowalność i bezpieczeństwo sprawiają, że stanowią atrakcyjną alternatywę dla syntetycznych flokulantów stosowanych w procesach uzdatniania wody. Jednak te obiecujące materiały wciąż jeszcze nie zostały wdrożone do aktualnie stosowanych technologii. Przytoczone doniesienia literaturowe dotyczą najczęściej modelowych roztworów, w których nie uwzględniono rzeczywistych parametrów procesowych.

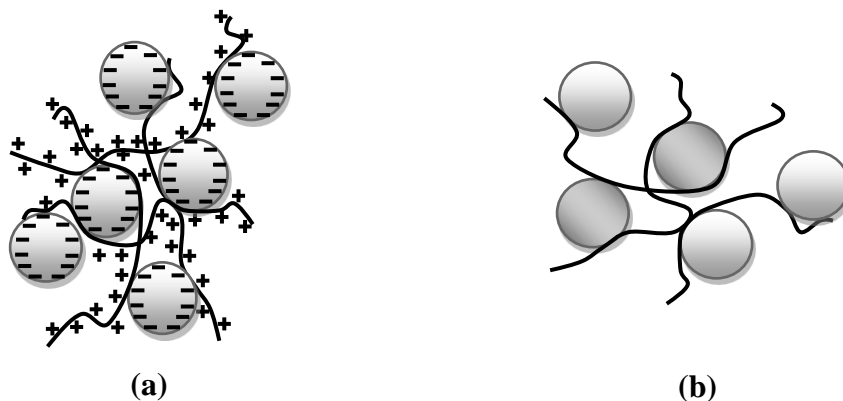
1.3 Mechanizmy flokulacji

Dokładny mechanizm flokulacji nie został jeszcze w pełni poznany i często jest na tyle złożony, że trudno wyodrębnić jeden rodzaj charakterystyczny dla danego procesu. Jak wskazuje literatura w ostatnich latach prowadzi się wiele badań w celu dokładniejszego poznania mechanizmów flokulacji z wykorzystaniem polisacharydów [2,43,46,53,137–141]. Przeprowadzone analizy wskazują, że w procesach agregacji cząstek koloidalnych istotne mogą być takie parametry jak gęstość ładunku i dawka flokulantu, masa cząsteczkowa polimeru, ładunek i stężenie cząstek koloidalnych, pH, czy temperatura [46,137,142,143]. Spośród wielu prawdopodobnych mechanizmów flokulacji w literaturze [8,76] najczęściej wymienia się cztery:

- kompresja warstwy dyfuzyjnej (ang. *double-layer compression*), zwana także koagulacją elektrostatyczną,
- koagulacja zmiatająca (ang. *sweep coagulation*),
- neutralizacja ładunku cząstki (ang. *charge neutralization*),
- adsorpcja umożliwiająca mostkowanie cząstek (ang. *adsorption and bridging*).

Według wielu autorów, tylko dwa z powyższych mechanizmów są prawdopodobne w przypadku stosowania polisacharydowych flokulantów: neutralizacja ładunku (Rys.12. (a)) i mostkowanie cząstek zanieczyszczeń (Rys.12.(b)) [2,9,144,145]. Bardzo istotną rolę odgrywa tutaj pierwszy etap flokulacji, czyli adsorpcja polimeru na powierzchni cząstki. Może być ona wynikiem działania wielu czynników fizykochemicznych, jak oddziaływania elektrostatyczne i hydrofobowe, tworzenie wiązań wodorowych i związków kompleksowych czy

bardziej złożone reakcje chemiczne prowadzące do mostkowania jonów przez łańcuchy polimerowe [9,18].



Rys. 12. Schemat przedstawiający (a) neutralizację ładunku i (b) mostkowanie cząstek zanieczyszczeń

Próby opisu mechanizmu flokulacji podjęli m.in. polscy naukowcy. W pracach Lemanowicza oraz Gierczyckiego [146,147] opisany został wpływ optymalnej dawki flokulantu na efektywność formowania flokuł. Zakres stężenia polimeru w jakim wywołuje on agregację nazywany jest „oknem flokulacji” - po jego przekroczeniu dochodzi do ponownej stabilizacji zawiesiny koloidalnej. Ma to szczególne znaczenie w przypadku mechanizmu mostkowania, w którym istotną rolę odgrywa długość łańcucha polimerowego, zdolnego do łączenia ze sobą wielu cząstek. Flokulant adsorbując się na powierzchni molekularnej ulega rekonformacji w wyniku czego zmniejsza się ilość miejsc zdolnych przyłączyć kolejne cząsteczki. Zmiany konformacyjne łańcucha zachodzą również pod wpływem temperatury, szczególnie w przypadku polimerów termowrażliwych.

Lopez-Maldonado opisał mechanizm flokulacji w nieco inny sposób [148]. W jego pracy przedstawiony został sposób weryfikacji mechanizmu koagulacji - flokulacji w oparciu o pomiar potencjału ζ . Wartość tego parametru została przyjęta do określania oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząstkami zanieczyszczeń a wykorzystanymi polielektrolitami. Wskazano, że istotne znaczenie ma zależność między potencjałem ζ , a wartością pH. Zmiana wartości tych parametrów procesowych wpływa na gęstość ładunku polielektrolitu i wielkość ładunku na powierzchni cząstek zanieczyszczeń, co stymuluje zachodzenie zjawisk międzyfazowych powodujących wytrącanie osadu. Zwrócono również uwagę na powstające interakcje chemiczne, w tym przede wszystkim stopień powinowactwa

chemicznego szczególnie widoczny w przypadku jonów metali ciężkich (Pb^{2+} , Sn^{2+}) zdolnych wiązać się z więcej niż jednym merem [149].

Pomimo wykorzystania wielu technik i możliwości jakie daje rozwój nauki, nadal brak jest kompleksowej wiedzy na temat mechanizmów flokulacji. W dużej mierze wynika to z faktu, że koagulacja i flokulacja jest wypadkową wielu czynników. Niemniej środowisko naukowe podejmuje próby usystematyzowania tego zagadnienia. Przykładem może być praca Oyegbile i Ay [150], w której omówiono kinetykę flokulacji oraz oddziaływania hydrodynamiczne biorące udział w tym procesie. Opisana została także rola procesów fizykochemicznych wpływających na agregację cząstek, stabilność flokuł, oddziaływania międzycząsteczkowe, mechanizmy rozrywania agregatów oraz procesy transportu i zderzeń cząstek.

1.3.1 Kompresja warstwy dyfuzyjnej

Mechanizm ten opiera się na działaniu elektrolitu, czy też polielektrolitu, dodawanego do badanego układu w nadmiarze. W wyniku zmiany stężenia jonów w układzie dochodzi do kompresji podwójnej warstwy elektrycznej cząstek koloidalnych. Powoduje to destabilizację koloidu poprzez obniżenie energii odpychającej sił elektrostatycznych, co sprzyja przyciąganiu molekularnemu i w efekcie powstawaniu flokuł. Działanie elektrolitu wywołuje zagęszczenie warstwy dyfuzyjnej jonami o znaku przeciwnym. Ponieważ w znacznej mierze układy koloidalne obdarzone są ładunkiem ujemnym, to kationy mają tu decydujący wpływ na ich destabilizację [8]. Znaleźć można doniesienia o znaczeniu obecności jonów dwuwartościowych, jak Ca^{2+} i Mg^{2+} na wywoływanie koagulacji [151], jednak mają one drugorzędne znaczenie w procesach uzdatniania wody [8,76].

1.3.2 Koagulacja zmiatająca

Koagulacja zmiatająca pojawia się w wyniku przesylenia wody produktami hydrolizy czynnika klarującego, co prowadzi do powstania gęstego osadu, który opadając zabiera, niejako „zmiata” cząsteczki koloidu [8]. Mechanizm ten jest w pewnym stopniu odmianą neutralizacji ładunku połączoną ze współstrącaniem cząstek koloidu wraz z tworzącym się osadem. Najpierw ujemny ładunek na powierzchni molekuł ulega neutralizacji, a następnie tworzą się dodatnio naładowane

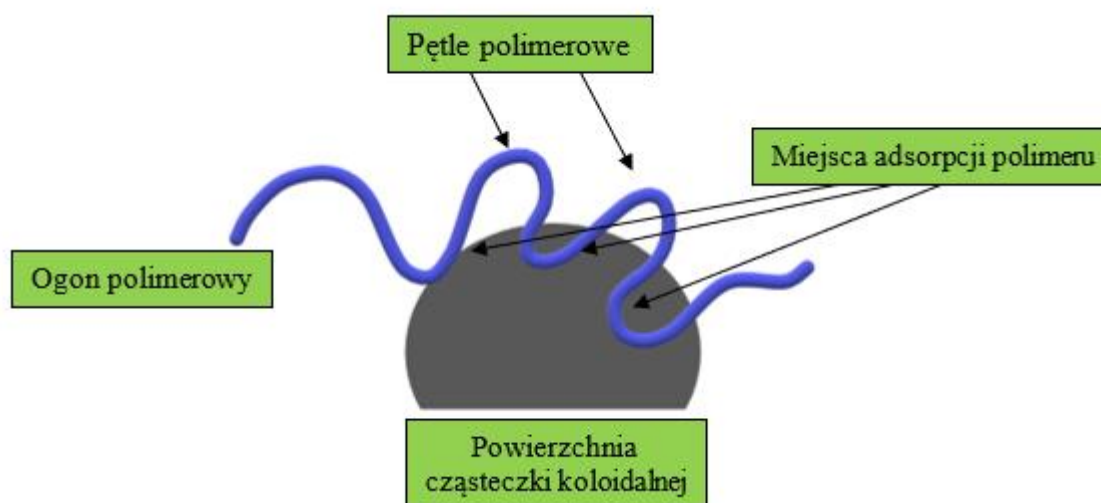
agregaty. Wzajemne przyciąganie agregatów powoduje wyłapywanie obecnych w zawiesinie cząstek koloidalnych, co prowadzi do sedymentacji osadu. Proces ten zachodzi głównie w przypadku stosowania nieorganicznych koagulantów – soli żelaza i glinu. W wyniku ich hydrolizy powstają aglomeraty wodorotlenków $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Obecność innych jonów w wodzie, jak Ca^{2+} i Mg^{2+} , także może wpływać na występowanie tego mechanizmu [8].

1.3.3 Neutralizacja ładunku cząstki

Mechanizm ten zakłada, że polisacharydowy flokulant posiada przeciwny ładunek do tego obecnego na powierzchni cząstki koloidalnej. W tym przypadku dochodzi do wytrącania się nierozpuszczalnego osadu na granicy faz: cząstka koloidalna – roztwór, co prowadzi do neutralizacji ładunku i destabilizacji koloidu [8]. Efektywność tego procesu zależy w dużej mierze od optymalnej dawki użytego środka klarującego. Przekroczenie „okna flokulacji” prowadzi w tym przypadku do ponownej stabilizacji układu koloidalnego. Mechanizm ten jest szczególnie efektywny dla polimerów o małej masie cząsteczkowej ($<10^5$ Da), zdolnych do adsorpcji i zobojętnienia ładunku cząstek koloidalnych [2,9,152].

1.3.4 Adsorpcja umożliwiająca mostkowanie cząstek

Za główny mechanizm flokulacji z wykorzystaniem polisacharydowych flokulantów uznawana jest adsorpcja umożliwiająca mostkowanie cząstek (*bridging*). Jest on szczególnie efektywny w przypadku długich łańcuchów polimerowych o dużej masie cząsteczkowej ($>10^6$ Da), które rozciągają się od powierzchni cząstki, na której zostały zaadsorbowane na odległość większą niż działanie elektrostatycznych sił przyciągania [2]. W przypadku tego mechanizmu, niektóre fragmenty polimeru przylegają do powierzchni cząstek koloidalnych, a łańcuch makromolekularny ulega rekonformacji w wyniku czego w roztworze zawieszony są pętle i ogony, które mogą przyłączać się do kolejnych cząstek tworząc większe agregaty. Model takiej adsorpcji polimeru został przedstawiony na rysunku poniżej (Rys. 13).



Rys. 13. Model adsorpcji polimeru umożliwiającą mostkowanie

Polimer może zostać zaadsorbowany w wyniku działania sił van der Waalsa, tworzenia wiązań wodorowych lub reakcji chemicznej grup funkcyjnych w łańcuchu polimerowym z cząstkami koloidalnymi. Zastosowanie polisacharydów stanowi niewątpliwą zaletę z uwagi na ich łatwość modyfikacji poprzez wprowadzenie podstawników zdolnych do wiązania zanieczyszczeń obecnych w wodzie. Oprócz grup hydroksylowych obecnych w jednostce anhydroglukozy można wprowadzić reaktywne grupy karboksylowe lub aldehydowe, bądź zastosować inny polisacharyd, jak np.: chitozan, posiadający grupy aminowe i N-acetylowe wykazujące powinowactwo do wielu klas barwników.

1.4 Metody określania efektywności flokulacyjnej

Znanych jest wiele metod określania zdolności flokulacyjnej polimerów stosowanych w procesach oczyszczania wody, jednak jedną z najpowszechniej wykorzystywanych jest pomiar mętności wody. W metodzie tej stosowana jest analiza instrumentalna zwana nefelometrią. Wykorzystuje ona zjawisko rozpraszania światła przez cząsteczki koloidu określane efektem Tyndalla. Wiązka światła przechodząc przez układ koloidalny ulega rozproszeniu, tworząc charakterystyczny stożek (stożek Tyndalla). Pomiar intensywności tego światła pozwala na oznaczenie stopnia mętności powodowanej przez cząstki koloidalne.

Standardowa metoda wykorzystuje urządzenia zwane nefelometrami lub mętnościomierzami, które mierzą światło odbite pod kątem 90°, choć nowsze urządzenia są w stanie rejestrować serię odbitych wiązek światła w pełnym zakresie (360°) wokół kuwety pomiarowej, co zapewnia większą dokładność pomiarową [9,153]. Wynik takiego pomiaru wyrażony jest w nefelometrycznych jednostkach mętności NTU (ang. *nephelometric turbidity units*), jak również w jednostkach standaryzowanych na roztwór formazynowy FTU (ang. *formazin turbidity units*).

Kolejną, równie często wykorzystywaną metodą określania efektywności flokulacyjnej jest spektroskopia absorpcyjna UV-Vis. Jest ona szczególnie przydatna w oznaczaniu stężenia jonów metali w wodzie. Metoda ta wykorzystuje zjawisko absorpcji promieniowania w zakresie UV-Vis. Pomiar absorbancji (lub transmitancji) dla próbki wody przed i po procesie flokulacji pozwala w szybki sposób określić efektywność flokulacyjną danego polimeru.

Zanieczyszczenia wody wywołujące jej wysoką mętność spowodowane są najczęściej obecnością jonów metali, np. Fe (II) czy Fe (III), dlatego też obok pomiarów nefelometrycznych pomiar absorbancji w zakresie 500-800nm może stanowić dobre uzupełnienie oraz potwierdzenie uzyskanych rezultatów. Po procesie oczyszczania wody i odpowiednim czasie sedymentacji poziom transmitancji roztworu wzrasta, a absorbancji maleje do zera. Pomiar zmian tego parametru pozwala na bardzo precyzyjne określenie efektywności flokulacyjnej testowanego flokulantu.

Powyższe pomiary służą najczęściej do wyznaczenia stopnia redukcji danego parametru, który następnie może zostać wykorzystany w badaniach porównawczych lub do graficznej prezentacji wyników. Obliczany jest najczęściej z prostego wzoru, jak np.: w przypadku oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu tekstylnego, gdzie stopień usunięcia barwy wyraża się równaniem:

$$Color\ removal\ (\%) = \frac{T_0 - T_f}{T_0} \times 100\%$$

(1)

gdzie T_0 to mętność początkowa, a T_f to mętność supernatantu uzyskanego po określonym czasie sedymentacji [59].

W podobny sposób można wyznaczyć stopień redukcji barwy poprzez określenie zmiany stężenia danego barwnika:

$$R_d = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

gdzie R_d to stopień usunięcia barwnika (%), a C_0 i C to stężenie barwnika przed i po procesie oczyszczania wody [80].

Do pomiaru redukcji danego parametru wody można użyć także bardziej zaawansowanych technik analitycznych. Mohammadi i in. [154] zastosowali chromatografię jonową do oznaczenia stężenia jonów fluorkowych, azotanowych i fosforanowych obecnych w roztworze wodnym. W swoich badaniach wykorzystywali próbki roztworów po ich uprzednim odwirowaniu i przefiltrowaniu, które następnie zostały wstrzyknięte na anionową kolumnę chromatograficzną. Na podstawie otrzymanych wyników byli w stanie oszacować ilość jonów zaadsorbowanych na powierzchni flokulantu (q_e) według równania:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} \quad (3)$$

gdzie C_0 i C_e to odpowiednio początkowe i końcowe stężenie anionów po adsorpcji (mg/L), a W stanowi masę adsorbentu na objętość rozpuszczalnika (g/L).

Innym istotnym czynnikiem służącym ocenie zdolności flokulacyjnej danego związku może być zawartość mikrocząstek koloidalnych o określonej wielkości obecnych w wodzie przed i po procesie oczyszczania. W tym celu można zastosować techniki mikroskopowe pozwalające na obserwację wielkości cząstek. Rozmiar i kształt flokuł powstających w trakcie procesu flokulacji umożliwia poznanie mechanizmu zachodzącego procesu i dobranie jego optymalnych parametrów.

W badaniach nad zawiesinami glinki (w której skład wchodziły głównie mikrocząsteczki kwarcu) w obecności anionowych i kationowych polielektrolitów zastosowano różne techniki w celu lepszego poznania istotnych parametrów mający wpływ na efektywność flokulacji. Optymalny stosunek flokulantu do gliny zdefiniowany został jako ilość zapewniająca najszybszy początkowy wzrost kłaczków na podstawie wyników pomiarów statycznego rozpraszania światła (ang. *light scattering*) oraz najszybszą prędkość opadania w kolumnie sedymentacyjnej, wykorzystywanej w analizie reologicznej. Stwierdzono, że optymalna ilość flokulantu nie zawsze odpowiadała najczystszielu supernatantowi, a wielkość powstających flokuł zależała od aktualnej prędkości mieszania zastosowanej w opisanym eksperymencie [155].

Takie parametry, jak kształt, ilość i rozkład wielkości cząstek koloidalnych ulegających agregacji w roztworze mogą być określone przy użyciu przyrządów mierzących rozproszenie światła [144]. Wykorzystanie tych technik pozwala na wyznaczenie efektywności flokulacyjnej, a także może być pomocne przy określaniu mechanizmu procesu i doborze optymalnych parametrów pracy.

W pracy autorstwa Rasterio i in. [156], opisano sposób wykorzystania pomiaru rozpraszania światła w celu określenia właściwości flokulacyjnych kationowych poliakrylamidów. W badaniach wzrost agregatów monitorowany był przy użyciu spektroskopii dyfrakcyjnej światła (ang. *light diffraction spectroscopy*), z użyciem analizatora wielkości cząstek Malvern Masterziser 2000 (Malvern Instruments). Urządzenie mierzy intensywność światła rozproszonego, gdy wiązka laserowa przechodzi przez próbkę. Dzięki uzyskanym danym możliwe było wyznaczenie krzywych kinetycznych przedstawiających zmianę wielkości i struktury flokuł w czasie. Na tej podstawie autorom udało się dowieść, że rozgałęzione poliakrylamidy pozwalają na uzyskanie szybszej kinetyki procesu flokulacji i tworzą większe, bardziej otwarte kłaczkę. Prowadzić to może do ich rozpadu w wyniku działania sił ścinania, jednak wykazują one większą zdolność do ponownej flokulacji dając w efekcie bardziej stabilne agregaty.

Istnieją także prace, w których wykorzystano pomiar potencjału ζ , jako parametru służącego do wyznaczenia efektywności flokulacyjnej [157–159]. Analizy

statystyczne wykazały, że potencjał ζ wykazuje dodatnią korelację z parametrami związanymi z usuwaniem mętności i chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) [158].

Na podstawie innych badań określona została zależność potencjału ζ w funkcji wartości pH jako kryterium w doborze optymalnej dawki flokulantu stosowanego w usuwaniu jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych [148]. W oparciu o uzyskane w ten sposób dane możliwe było określenie elektrochemicznych korelacji zachodzących pomiędzy substancjami zanieczyszczającymi, a polielektrolitem i tym samym, lepsze poznanie mechanizmu zachodzącego w trakcie tego procesu.

Chociaż rozwój nauki i metod analitycznych pozwolił na wykorzystanie wielu nowych narzędzi, to podstawową wszystkich eksperymentów dążących do poznania procesu flokulacji pozostaje technika zwana Jar Test. Pozwala ona w prosty sposób symulować warunki prowadzenia procesu w pełnej skali technicznej, którą można wykorzystać w doborze optymalnych parametrów decydujących o skuteczności procesu oczyszczania wody.

Celem tej metody eksperymentalnej jest oszacowanie m.in. minimalnej dawki flokulantu oraz prędkości i czasu mieszania, które mają wpływ na osiągnięcie założonych parametrów jakościowych badanej wody. Jar Test zazwyczaj przeprowadza się na specjalnym urządzeniu (flokulatorze) wyposażonym w cztery lub sześć mieszadeł i ustawionymi pod nimi zlewkami. Dodatkowo możliwe jest zestawienie Jar Test z innymi technikami, które pozwala na pełną weryfikację efektywności procesu flokulacji i dobór odpowiednich parametrów decydujących o skuteczności oczyszczania wody.

2 Cel pracy

W Stacji Uzdatniania Wody (SUW) w Kutnie wykorzystywana jest technologia filtrów samopłuczających, w której równolegle z filtracją zachodzi proces płukania złoża filtracyjnego. Proces ten generuje duże ilości wody popłucznej, która zawiera ponadnormatywne stężenie (ok. 30 mg/L) koloidalnych związków żelaza. Popłuczyny poddawane są procesowi oczyszczania z wykorzystaniem flokulacji, co pozwala w znacznym stopniu zminimalizować straty wody, która może być powtórnie wykorzystana. Standardowo stosuje się tu organiczne polimery zwane flokulantami, z których najpopularniejszymi są związki poliakrylamidowe. Niestety, z ich użyciem wiąże się problem unieszkodliwiania powstających po procesie osadów, które mogą stanowić pewne obciążenie dla środowiska z uwagi na brak biodegradacji.

Celem badań podjętych w ramach niniejszej rozprawy było otrzymanie nowych bioflokulantów bazujących na chitozanie i skrobi modyfikowanej, ich charakterystyka oraz ocena potencjału aplikacyjnego w procesie oczyszczania wody technologicznej z płukania filtrów stosowanych w procesie uzdatniania wody podziemnej w Stacji Uzdatniania Wody w Kutnie.

W pracy zaproponowano stosunkowo prostą metodę modyfikacji chemicznej wybranych związków polisacharydowych przez wprowadzenie do ich struktury grup karbonylowych. W tym celu polimery poddano utlenianiu z wykorzystaniem jodanu (VII) sodu i karboksymetylacji, co wpłynęło na zmianę ich właściwości fizykochemicznych. Oczekiwany efektem modyfikacji była poprawa ich właściwości adsorpcyjnych, a co z tym związane - również flokulacyjnych. Otrzymane pochodne DST, CMS, DCT i CMC, podobnie jak wyjściowy chitozan i skrobia są biodegradowalne, co ułatwia ich ekologiczną utylizację.

W celu scharakteryzowania właściwości fizykochemicznych i użytkowych (w tym podatności na biodegradację) otrzymanych biopolimerów, wykorzystano analizę elementarną, alkacymetrię oraz metody instrumentalne, takie jak spektroskopia ATR-FTIR i ¹³C-NMR; mikroskopię skaningową SEM i termogravimetrię TG/DTG. Wykonane zostały laboratoryjne testy flokulacyjne – Jar Test oraz badania biodegradacji powstających po procesie osadów.

Zbadana została również efektywność flokulacji kilku komercyjnie dostępnych środków na bazie syntetycznego polimeru – poliakrylamidu, co wykorzystano do porównania skuteczności działania zaproponowanych przeze mnie układów biopolimerowych. Pomimo, iż chitozan i skrobia posiadają właściwości flokulacyjne, to ich wadą jest brak rozpuszczalności w wodzie. Zaproponowany w pracy sposób modyfikacji chemicznej polisacharydów pozwolił otrzymać pochodne, które rozpuszczają się w wodzie, co umożliwi ich aplikację w technologii oczyszczania wody.

3 Część eksperymentalna

3.1 Zastosowane materiały, synteza i przygotowanie próbek

3.1.1 Materiały

We wstępnych badaniach porównawczych użyto handlowe koagulanty glinowe z serii PAX oraz flokulanty poliakrylamidowe Superfloc (Kemira Company, Helsinki, Finlandia). Polisacharydy użyte w formie natywnej oraz do otrzymywania pochodnych stanowiły produkty handlowe o szerokiej dostępności. Chitozan (CAS 9012-76-4), o małej masie cząsteczkowej (średnia masa cząsteczkowa 890 kDa), i stopniu deacetylacji (DD) 90% został zakupiony w firmie CHEMAT (Gdańsk, Polska). Skrobia kukurydziana (CAS 9005-25-8) dostarczona przez firmę Sigma – Aldrich (Monachium, Niemcy), zawiera w przybliżeniu 73% amylopektyny i 27% amylozy. Rozpuszczalniki użyte w trakcie badań: kwas octowy, propan-2-ol i metanol uzyskano z firmy Chempur (Piekary Śląskie, Polska), aceton - z Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska). Jodan (VII) sodu (NaIO_4) oraz kwas monochlorooctowy zakupiono w firmie Sigma – Aldrich (Monachium, Niemcy).

Modyfikacje polimerów oraz ich charakterystykę fizykochemiczną i biologiczną wykonano na Wydziale Chemii we współpracy z Wydziałem Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Badania nad aktywnością flokulacyjną zostały przeprowadzone w Stacji Uzdatniania Wody (SUW) w Kutnie, Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o.

3.1.2 Próbki wody

W badaniach wykorzystano wodę pozostającą po procesie płukania piaskowego złoża stosowanego w filtrach w SUW w Kutnie. Powstająca woda popłuczna stanowi zawiesinę koloidalnych zanieczyszczeń, głównie związków żelaza, którą poddaje się procesowi oczyszczania z wykorzystaniem zjawiska koagulacji i flokulacji. Próbki wody do badań pobierane były bezpośrednio z rury kolektorowej odprowadzającej popłuczyny z filtrów. Woda ta charakteryzowała się dużym

stężeniem związków żelaza, co w głównej mierze decydowało o podwyższonej mętności tej wody. Poglądowe średnie wartości parametrów oznaczonych w skali roku dla popłuczyn z SUW w Kutnie zostały przedstawione w Tab. 7 (dane na podstawie analiz wykonanych w 2023 roku przez laboratorium Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Kutnie).

Tab. 7. Średnie wartości oznaczonych parametrów próbek wody popłucznej

Próbka wody	Stężenie żelaza [mg Fe/L]	Mętność [NTU]	Temperatura [°C]	pH
Woda popłuczna	29,59	260,33	13,40	7,56

Wyjściowe wartości stężenia jonów żelaza (Fe_X) i mętności (M_X) (wyznaczone każdorazowo dla analizowanych próbek) oraz Fe_F i M_F po flokulacji pozwoliły na obliczenie stopnia redukcji tych parametrów: M_R i Fe_R w % (wg wzorów 4 i 5), które charakteryzują efektywność flokulacyjną badanych związków polimerowych.

$$M_R = \left[\frac{M_X - M_F}{M_X} \right] \times 100\% \quad (4)$$

$$Fe_R = \left[\frac{Fe_X - Fe_F}{Fe_X} \right] \times 100\% \quad (5)$$

gdzie M_R oznacza stopień redukcji mętności, a M_X i M_F to odpowiednio średnia wartość mętności surowej wody popłucznej i próbki wody po procesie flokulacji. Natomiast Fe_R jest stopniem redukcji stężenia żelaza, a Fe_X i Fe_F oznaczają średnie stężenie żelaza w surowej (tj. nieoczyszczonej) wodzie popłucznej i po flokulacji.

3.1.3 Koagulant

W procesie oczyszczania wody popłucznej w SUW w Kutnie stosowany jest koagulant glinowy w postaci roztworu zhydrolizowanego chlorku poliglinu o nazwie handlowej PAX XL10. Środek ten stosowany jest w niewielkiej dawce 1 mg Al^{3+}/L i służy do destabilizacji zawiesiny koloidalnej i zainicjowania procesu agregacji

zanieczyszczeń. W badaniach z wykorzystaniem polisacharydowych flokulantów oraz wstępnych badaniach porównawczych koagulant ten został użyty w optymalnej dawce w oparciu o dotychczasowe praktyki operacyjne stosowane w SUW w Kutnie. Poniżej zostały zestawione najważniejsze parametry stosowanego środka wg danych z karty charakterystyki.

Koagulant glinowy PAX XL10:

Zawartość glinu – 5,0%

Zasadowość* – 70,0%

Zawartość chlorków – 11,5%

pH – 2,5

Gęstość – 1220 g/L

**Zasadowość rozumiana jako procentowa zawartość jonów OH^- (wg specyfikacji producenta)*

3.1.4 Flokulanty poliakrylamidowe

We wstępnych badaniach porównawczych użyto 8 wybranych flokulantów poliakrylamidowych o różnej strukturze (anionowe, kationowe i niejonowe). Wszystkie zastosowane polimery były komercyjnie dostępnymi środkami stosowanymi w procesach oczyszczania wody i ścieków. Próbki flokulantów pod nazwą Superfloc i Optifloc firmy Kemira Company (Helsinki, Finlandia) zostały nieodpłatnie dostarczone przez dystrybutora Best-Chem (Sochaczew, Polska). W tabeli 8 zostały zestawione ich najważniejsze cechy, wg danych z kart charakterystyki substancji.

Tab. 8. Zestawienie informacji o wybranych handlowych flokulantach poliakrylamidowych

Nazwa handlowa flokulantu	Zawartość frakcji jonowej	Dodatki/modyfikatory
Anionowe poliakrylamidy		
Superfloc A-100 PWG ¹	5,4-10,0%	Brak
Superfloc A-130 LMW ²	27,1-36,3%	Brak
Superfloc A-150 HMW ³	46,0-59,5%	Brak
Kationowe poliakrylamidy		
Superfloc 8292	7,3-14,7%	Kwas adypinowy 0-5% Kwas cytrynowy 0-9,9%
Superfloc 8392	Brak danych	Kwas adypinowy 0-5% Kwas cytrynowy 0-9,9%
Superfloc C492	15,2-25,6%	Kwas adypinowy 0-5% Kwas cytrynowy 0-9,9%
Superfloc C492 HMW ³	15,2-25,6%	Kwas adypinowy 0-5% Kwas cytrynowy 0-9,9%
Niejonowe poliakrylamidy		
Sedifloc 700AM	-	Brak

¹Potable Water Grade – polimer o małej masie cząsteczkowej stosowany w oczyszczaniu wody pitnej; ²Low Molecular Weight – polimer o małej masie cząsteczkowej; ³High Molecular Weight – polimer o dużej masie cząsteczkowej.

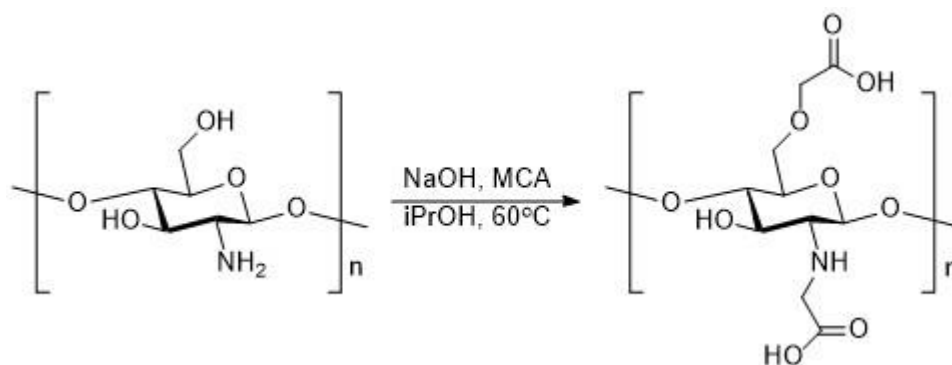
W celu przygotowania roztworów roboczych o stężeniu 1 g/L, odważono 500 mg każdego flokulantu poliakrylamidowego i rozpuszczono w 500 ml wody destylowanej. Chitozan rozpuszczano w 0,1M roztworze HCl. Skrobię zdyspergowano w wodzie destylowanej i stosowano w postaci zawiesiny. W przypadku polisacharydowych pochodnych sposób przygotowania roztworów był taki sam, jak dla flokulantów syntetycznych.

3.1.5 Synteza pochodnych polisacharydowych

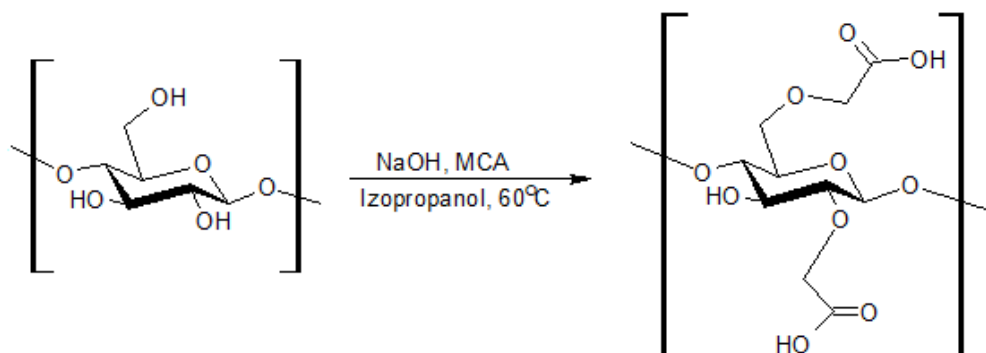
Z każdego z badanych polisacharydów otrzymano dwie pochodne. Dialdehydowe pochodne skrobi (DST) i chitozanu (DCT) zostały uzyskane

w wyniku utleniania biopolimerów nadjodanem sodu (NaIO_4). W tym celu 3 gramy skrobi kukurydzianej zdyspergowano w 60 ml wody destylowanej, po czym dodano wodny roztwór jodanu (VII) sodu (0,7M, 20 ml). Całość mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 40°C przez 3 h. Po tym czasie mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej i wytrącono produkt przez dodanie acetonu (ok. 100 ml). Otrzymany biały osad odsączono i przemyto acetonem, a następnie suszono na powietrzu [14,160]. W przypadku DCT, 3g chitozanu o małej masie cząsteczkowej rozpuszczono w 1% roztworze kwasu octowego. Otrzymany roztwór przeniesiono ilościowo do kolby umieszczonej na mieszadle magnetycznym i dodano wodny roztwór nadjodanu sodu (0,7M, 20ml). Całość mieszano w temperaturze 40°C przez 3h. Sposób wyodrębnienia powstałego produktu z mieszaniny reakcyjnej był taki sam jak w przypadku DST [14,161].

W kolejnym etapie otrzymane zostały karboksymetylowe pochodne skrobi (CMS) i chitozanu (CMC). W tym celu skrobię (3 g) zdyspergowano w izopropanolu, a następnie dodano 30% wodny roztwór wodorotlenku sodu (8 ml) i całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 1h. Do mieszaniny dozowano porcjami kwas monochlorooctowy (MCA) (0,04 mol, 3,6g) – stosunek molowy kwasu do skrobi w przeliczeniu na jednostki anhydroglukozy (MCA : AGU) wynosił 2 : 1. Całość ogrzewano w temperaturze 60°C przez 3h. Zdekantowano roztwór (mieszaninę poreakcyjną) z nad otrzymanego produktu, który zalano 70% metanolem, a następnie pH zneutralizowano kwasem octowym. Otrzymany stały CMS odsączono i przemywano 80% metanolem i dwukrotnie metanolem bezwodnym. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C . W analogiczny sposób otrzymano karboksymetylową pochodną chitozanu [17,162,163]. Proces modyfikacji polisacharydów został zilustrowany w postaci równań reakcji [Rys.14 i 15].



Rys. 14. Otrzymywanie karboksymetylochitozanu w wyniku działania kwasem monochlorooctowym [17]



Rys. 15. Otrzymywanie karboksymetylowanej skrobi

3.2 Metodyka badań

3.2.1 Stopień podstawienia (DS)

Stopień podstawienia (DS) rozumieć można jako liczbę lub procentową zawartość podstawników przyłączonych do grup funkcyjnych przypadających na jedną jednostkę anhydroglukozy (AGU) tworzącą polimer. W celu wyznaczenia tego parametru wykorzystano metodę miareczkowania alkacymetrycznego i następujące równania:

$$DS_c = \frac{M_{AGU} \times A}{m_c - 59 \times A} \times 100 ;$$

$$A = V_{NaOH} \times C_{NaOH}$$

(6)

$$DS_D = \frac{A - B}{m_D \div M_{AGU}} \times 100;$$

$$A = V_{NaOH} \times C_{NaOH},$$

$$B = V_{HCl} \times C_{HCl}$$

(7)

gdzie DS_C i DS_D oznaczają odpowiednio stopień podstawienia pochodnych karboksymetylowych i dialdehydowych; V_{NaOH} i V_{HCl} to objętości wodnego roztworu NaOH i HCl użytych podczas miareczkowania, a C_{NaOH} i C_{HCl} to ich stężenia molowe; m_C to masy próbek CMC i CMS, a m_D to masy próbek DCT i DST. Natomiast M_{AGU} odpowiada masie molowej jednostki anhydroglukozy w pochodnych skrobi, wynoszącej 162 [g/mol] i 161 [g/mol] w przypadku jednostki anhydroglukozaminy w łańcuchu polimerowym chitozanu; wartość 59 odpowiada masie molowej grupy karboksymetylowej.

Próbki dialdehydowych pochodnych (DCT i DST) (0,10g) zostały zmieszane z roztworem NaOH (5 ml, 0,25M) w kolbie miarowej. Następnie całość ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze 60°C do całkowitego rozpuszczenia. Po schłodzeniu dodano roztwór HCl (7,5 ml, 0,25M) oraz wodę destylowaną. Tak otrzymaną mieszaninę miareczkowano roztworem NaOH (0,25M) w obecności fenoloftaleiny [14].

Karboksymetylowe pochodne (CMS i CMC) (0,10 g) zostały rozpuszczone w wodzie destylowanej (20 ml) z dodatkiem odpowiedniej ilości roztworu HCl (0,10M) do osiągnięcia wartości $pH \leq 2$ [163]. Następnie próbki miareczkowano roztworem NaOH (0,10M) w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika. Dla każdej próbki oznaczenia wykonano trzykrotnie.

3.2.2 Analiza elementarna

Analiza ilościowa pierwiastków (procentowa zawartość węgla, wodoru i azotu) w otrzymanych bioflokulantach została wykonana w analizatorze elementarnym Vario MACRO CHN ELEMENTAR (Analysensysteme GmbH Hanau/Frankfurt, Niemcy) wyposażonym w detektor przewodności cieplnej (TCD).

3.2.3 Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni ATR-FTIR

Spektroskopia w podczerwieni została użyta w celu identyfikacji specyficznych grup chemicznych w badanych materiałach polisacharydowych. Zastosowanie FTIR w połączeniu z techniką ATR umożliwiło rejestrację widm badanych polimerów w stanie stałym. Widma chitozanu, skrobi oraz ich dwóch pochodnych wykonano na Spektrometrze Perkin Elmer Spectrum Two™ (Perkin Elmer, Waltam MA, USA) wyposażonym w przystawkę do analiz ATR z kryształem diamentowym. Zakres pomiarowy obejmował $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i całkowitej liczbie skanów 164. Otrzymane widma zostały następnie poddane korekcji ATR i normalizacji.

3.2.4 Obrazowanie skaningowym mikroskopem elektronowym SEM

Morfologia otrzymanych materiałów polimerowych została zbadana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, UK; model 1430 VP), bez uprzedniego napyłania, stosując tryb z regulowaną próżnią.

3.2.5 Analiza Termiczna

Właściwości termiczne polisacharydowych flokulantów zostały zbadane z wykorzystaniem technik analizy termogravimetrycznej (TGA), przy użyciu termoanalyzera TA Instruments Discovery SDT 650. Próbki były ogrzewane ze stałą szybkością $2^\circ\text{C}/\text{min}$ od temperatury pokojowej do temperatury 600°C w atmosferze azotu.

3.2.6 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR

Dla badanych związków polisacharydowych zarejestrowane zostały widma węglowe ^{13}C -NMR w ciele stałym na spektrometrze Bruker Avance III 700 MHz. W analizie uzyskanych danych wykorzystano oprogramowanie TopSpin 3.6.2.

3.2.7 Jar Test i ocena właściwości flokulacyjnych

W celu określenia właściwości flokulacyjnych otrzymanych bioflokulantów oraz we wstępnych badaniach porównawczych zastosowana została technika Jar Test. Badania prowadzone były na flokulatorze JLT6 VELP Scientifica (Rys. 16), wyposażonym w sześć mieszadeł mechanicznych z elektronicznym kontrolerem czasu mieszania.



Rys. 16. Flokulator JLT6 VELP Scientifica

Standardowa procedura Jar Test z użyciem flokulatorów stosowana jest w celu doboru parametrów procesowych oraz dawki koagulantu i flokulantu. Obejmuje ona następujące czynności:

1. Odmierzenie równych objętości badanej wody do zlewek (najczęściej 1L).
2. Dodawanie do każdej zlewki ustalonej dawki odpowiedniego środka koagulującego.
3. Ustawienie odpowiednich prędkości i czasu mieszania (wartości te powinny odpowiadać parametrom technologicznym stosowanym w danym systemie oczyszczania wody).
4. Poddawanie badanej wody sedymentacji.

5. Pobranie prób z każdej zlewki i wykonanie analiz – porównanie otrzymanych wyników pozwala na dobranie odpowiednich parametrów prowadzenia procesu oczyszczania wody [164].

Eksperyment został zaprojektowany tak, aby odzwierciedlał/symulował parametry prowadzenia procesu oczyszczania wody popłucznej stosowane w SUW w Kutnie. Po dodaniu odpowiednich dawek flokulantu do próbki wody (dla każdej zlewki objętość próbek wynosiła 1L) poddano je szybkiemu mieszaniu (250 obr./min) w czasie 1 minuty, a następnie wolnemu mieszaniu (25 obr./min) przez 15 minut. Po zakończeniu mieszania roztwory ulegały 30 minutowej sedymentacji, po czym pobrano próbki do analiz. W badaniach oznaczone zostało stężenie jonów żelaza przy użyciu metody kolorymetrycznej na spektrofotometrze DR1900 (Hach Company, Loveland, USA), zgodnie z procedurą Hach Method 8008 [165]. W tej metodzie wykorzystywany jest reagent stanowiący mieszaninę 1,10-fenantroliny i środków redukujących (tiosiarczan sodu, wodorosiarczan (IV) sodu i ditionian (III) sodu) jony żelaza do Fe^{2+} . Powstałe jony Fe^{2+} tworzą barwne kompleksy z 1,10-fenantroliną, które absorbują światło przy 510 nm.

Drugim parametrem decydującym o efektywności flokulacyjnej była mętność oznaczana przy użyciu metody nefelometrycznej na mętnościomierzu 2100 Q (Hach Company, Loveland, USA), zgodnie z procedurą opracowaną przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (USEPA) USEPA Method 180.1 [166]. Dla każdej próbki oznaczenia wykonano trzykrotnie.

3.2.8 Badanie biodegradacji

W badaniach właściwości biologicznych użytych flokulantów wykorzystano respirometryczną metodę oznaczania aktywności metabolicznej, która opiera się na pomiarze ilości tlenu zużytego przez mikroorganizmy do utlenienia związków organicznych – BZT (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu) w ściśle zdefiniowanych warunkach. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem systemu pomiarowego OxiTop® Control 12, który pozwala na rejestrowanie wyników w dużych odstępach czasowych. Jest to ważne w przypadku utleniania związków trudno rozkładalnych.

Badanie przeprowadzono według procedury opisanej w instrukcji producenta urządzenia [167].

W celu oznaczenia zużycia tlenu podczas biodegradacji badanych flokulantów w środowisku wodnym, w butelkach systemu pomiarowego OxiTop® umieszczono po 250 ml wody surowej oraz 0,25 g wybranego flokulantu. Woda użyta w tej części badań pochodziła ze studni głębinowych ujęcia komunalnego Kutno-Sklęczki, dla której oznaczono ogólną liczbę mikroorganizmów - 29jtk/ml (badania laboratorium PWiK Sp. z o.o. w Kutnie). Do każdej butelki, zgodnie z zaleceniem producenta dodawano 5 kropli inhibitora nitryfikacji NTH 600. Badania prowadzono przez 14 dni w temperaturze 20 °C. Wyniki odczytano jako zużycie tlenu wyrażone w mg O₂/l. Próbę kontrolną stanowiła woda surowa bez dodatku flokulantu.

Ponadto zbadana została także aktywność oddechowa mikroorganizmów podczas biodegradacji osadów poflokulacyjnych. W tym celu w butelkach systemu pomiarowego OxiTop® umieszczono po 43,5 ml badanego osadu poflokulacyjnego. Dodatkowo sprawdzono czy dodatek mikroorganizmów pochodzących z kompostu i osadu czynnego przyspieszy tempo biodegradacji badanych próbek. Do badanego osadu poflokulacyjnego dodawano 0,5 g dojrzałego kompostu (liczebność bakterii w kompoście 2,3 x 10⁶ jtk/g) lub 0,5 ml osadu czynnego z oczyszczalni ścieków (30,7 x 10⁶ jtk/ml). Do każdej butelki, zgodnie z zaleceniem producenta, dodawano 1 kroplę inhibitora nitryfikacji NTH 600. Podobnie jak w przypadku samych materiałów polimerowych, badanie trwało 14 dni i było prowadzone w stałej temperaturze 20 °C. Wyniki odczytano jako zużycie tlenu wyrażone w mg O₂/l, a następnie przeliczano na zużycie tlenu na g suchej masy osadu poflokulacyjnego. Suchą masę oznaczano przez odparowanie do stałej masy 25 ml badanych osadów poflokulacyjnych.

4 Wyniki i dyskusja

4.1 Wstępne badania porównawcze

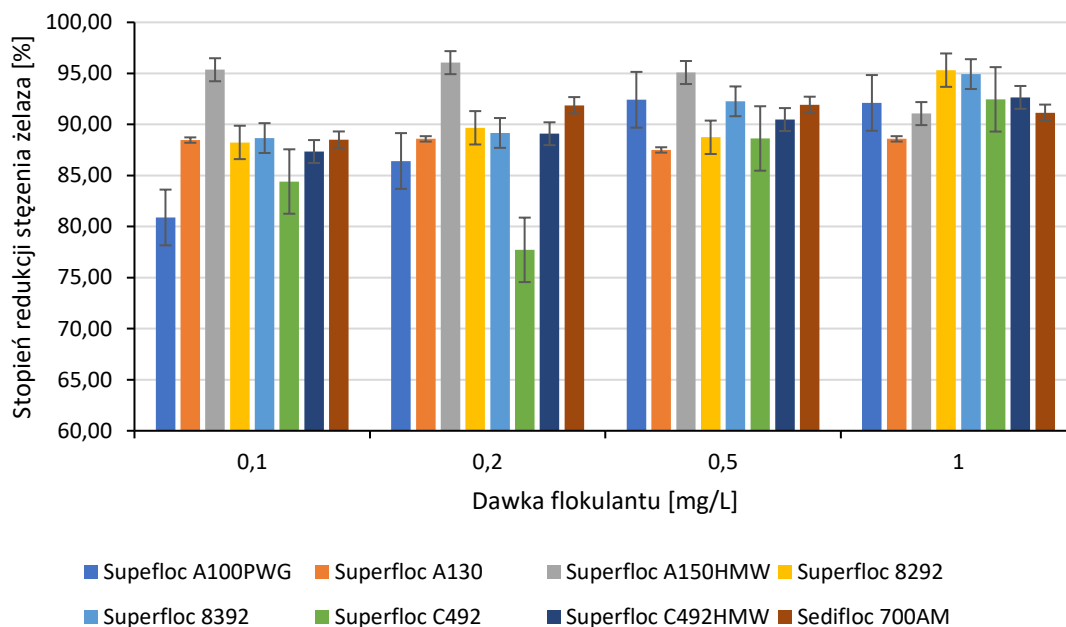
W ramach wstępnych analiz wykonano badania porównawcze wybranych, dostępnych handlowo flokulantów poliakrylamidowych stosowanych w uzdatnianiu wody. Syntetyczne polimery charakteryzowały się różnym charakterem jonowym (kationowe, anionowe i niejonowe).

W serii testów porównano efektywność flokulacyjną poliakrylamidowych flokulantów w dwóch etapach. W pierwszym, polimery użyto jako samodzielny środek koagulujący do dobrania optymalnej dawki stosowania. W tym celu pobrane zostały próbki wody popłucznej, w których oznaczano podstawowe parametry: stężenie jonów żelaza i mętność. Na podstawie otrzymanych wyników wyciągnięta została średnia (z trzech oznaczeń) wartość tych parametrów, służąca do obliczenia efektywności flokulacyjnej. W przypadku żelaza było to 25,85 mg/L, a dla mętności 240 NTU. Wybrane flokulanty poliakrylamidowe stosowano w czterech dawkach: 0,1 mg/L; 0,2 mg/L; 0,5 mg/L oraz 1,0 mg/L. Proces flokulacji prowadzony był na 1 litrowych próbkach wody popłucznej w warunkach opisanych w metodyce (pkt. 3.2.7). Następnie, po procesie flokulacji, z każdej zlewki pobrane zostały próbki, w których oznaczono stężenie żelaza i mętność. Otrzymane wyniki (średnia z trzech powtórzeń) zestawiono w tabeli poniżej (Tab.9).

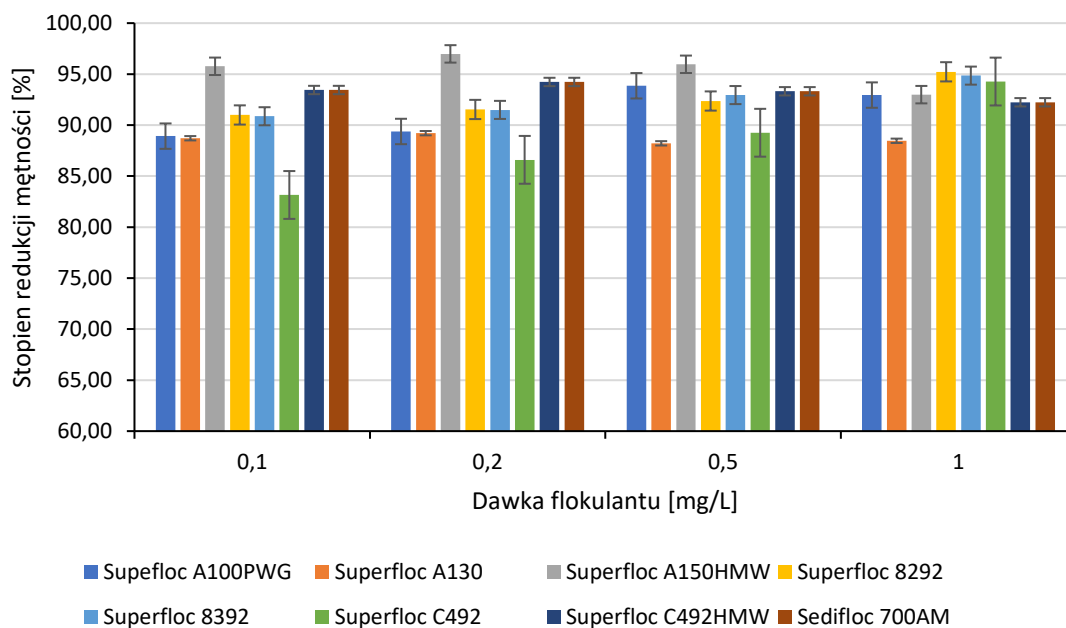
Tab. 9. Zestawienie parametrów oznaczonych dla poszczególnych flokulantów syntetycznych

Dawka [mg/L]	Superfloc A100PWG	Superfloc A130	Superfloc A150HMW	Superfloc 8292	Superfloc 8392	Superfloc C492	Superfloc C492HMW	Sedifloc 700AM
	Stężenie jonów żelaza w badanej wodzie po flokulacji [mg/L]							
0,1	4,94 ± 0,27	2,98 ± 0,13	1,20 ± 0,14	3,04 ± 0,21	2,93 ± 0,22	4,03 ± 0,36	3,27 ± 0,12	2,97 ± 0,11
0,2	3,51 ± 0,16	2,59 ± 0,17	1,02 ± 0,15	2,67 ± 0,16	2,80 ± 0,26	5,76 ± 0,42	2,82 ± 0,14	2,10 ± 0,12
0,5	1,96 ± 0,12	3,23 ± 0,21	1,27 ± 0,08	2,91 ± 0,12	2,00 ± 0,18	2,94 ± 0,34	2,46 ± 0,10	2,09 ± 0,12
1,0	2,04 ± 0,21	2,95 ± 0,12	2,31 ± 0,11	1,21 ± 0,12	1,31 ± 0,14	1,95 ± 0,27	1,90 ± 0,11	2,29 ± 0,13
Mętność badanej wody po flokulacji [NTU]								
0,1	26,70 ± 0,17	27,20 ± 0,12	10,20 ± 0,15	21,70 ± 0,23	22,00 ± 0,21	40,60 ± 1,21	28,00 ± 0,24	15,80 ± 0,21
0,2	25,60 ± 0,12	26,00 ± 0,11	7,27 ± 0,11	20,40 ± 0,34	20,50 ± 0,24	32,30 ± 0,95	24,40 ± 0,22	13,90 ± 0,17
0,5	14,80 ± 0,18	28,40 ± 0,14	9,73 ± 0,16	18,40 ± 0,27	17,00 ± 0,17	25,90 ± 1,13	19,30 ± 0,17	16,10 ± 0,12
1,0	17,00 ± 0,13	27,80 ± 0,10	16,90 ± 0,12	11,50 ± 0,18	12,40 ± 0,16	13,80 ± 0,73	15,40 ± 0,19	18,70 ± 0,18

Na podstawie otrzymanych wyników obliczona została efektywność flokulacyjna syntetycznych flokulantów w oparciu o stopień redukcji stężenia jonów żelaza (Rys. 17) oraz stopień redukcji mętności (Rys. 18).



Rys. 17. Stopień redukcji stężenia jonów żelaza w wodzie popłucznej w zależności od dawki syntetycznego flokulantu



Rys. 18. Stopień redukcji mętności wody popłucznej w zależności od dawki syntetycznego flokulantu

Na podstawie analizy otrzymanych wyników zauważyć można pewną zależność optymalnej dawki polimeru od jego charakteru jonowego. W przypadku flokulantów anionowych wartość optymalnej dawki była pięciokrotnie niższa, 0,2 mg/L (z wyjątkiem A100PWG, gdzie było to 0,5 mg/L), niż dla kationowych polimerów o optymalnej dawce 1,0 mg/L. Dla niejonowego poliakrylamidu Sedifloc 700AM, najlepsze rezultaty osiągnięto przy stężeniu 0,5 mg/L. W tym przypadku stopień zmniejszenia zawartości żelaza i mętności był najniższy, oscylował w granicach 77 – 92%, osiągając dla optymalnej dawki nieco ponad 92%. Wskazuje to, że niejonowe poliakrylamidy wykazują mniejszy potencjał flokulacyjny od jonowych polimerów. W przypadku niektórych flokulantów zastosowanie wyższych dawek powodowało dalsze zmniejszanie mętności czy stężenia żelaza. Należy jednak zauważyć, że stosowanie większych ilości tych polimerów spowodowałoby niewspółmierny wzrost kosztów prowadzenia procesu oraz ryzyko wtórnego zanieczyszczenia wody toksycznym akrylamidem. Efektywność flokulacyjna mierzona redukcją stężenia jonów żelaza oraz mętności pozwoliła na wskazanie optymalnej dawki testowanych polimerów.

W drugim etapie wykorzystano flokulanty w wyznaczonej optymalnej dawce z dodatkiem koagulantu PAX XL10 w ilości 1 mg Al^{3+} /L. Procedura Jar Test przeprowadzona została przy zachowaniu tych samych parametrów procesowych. Wszystkie polimery osiągnęły ponad 90% stopień redukcję stężenia żelaza i mętności (Tab. 10).

Tab. 10. Efektywność flokulacyjna syntetycznych flokulantów w optymalnej dawce z dodatkiem koagulantu PAX XL10

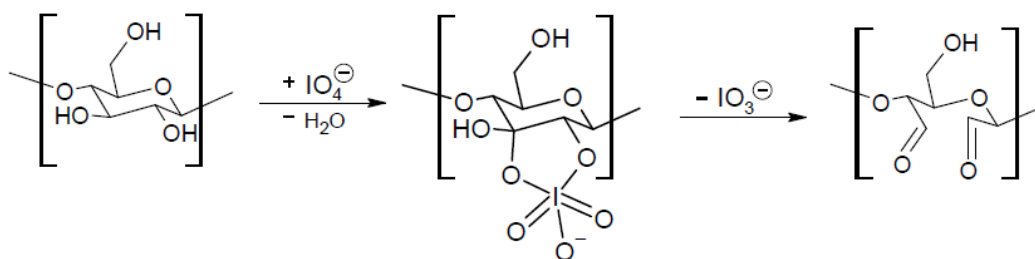
Nazwa flokulantu	Dawka optymalna [mg/L]	Stopień redukcji stężenia żelaza	Stopień redukcji mętności
Superfloc A100PWG	0,5	94 ± 1,10	94 ± 1,02
Superfloc A130	0,2	95 ± 0,58	95 ± 0,55
Superfloc A150HMW	0,2	99 ± 0,83	99 ± 0,46
Superfloc 8292	1,0	94 ± 0,25	94 ± 0,19
Superfloc 8392	1,0	93 ± 0,46	94 ± 0,46
Superfloc C492	1,0	93 ± 0,40	93 ± 0,28
Superfloc C492HMW	1,0	94 ± 0,24	96 ± 0,56
Sedifloc 700AM	0,5	96 ± 0,26	97 ± 0,22

Spośród przebadanych polimerów najwyższą efektywność flokulacyjną osiągnął anionowy poliakrylamid Superfloc A150HMW. W optymalnej dawce 0,2 mg/L powodował zmniejszenie badanych parametrów w niemal 99%. Otrzymane wyniki wskazują, że polielektrolity anionowe odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami flokulacyjnymi w procesie oczyszczania wody popłucznej.

Syntetyczny polimer Superfloc A150HMW został wykorzystany w toku dalszych badań nad efektywnością flokulacyjną związków polisacharydowych jako materiał porównawczy/odniesienia.

4.2 Synteza pochodnych polisacharydowych

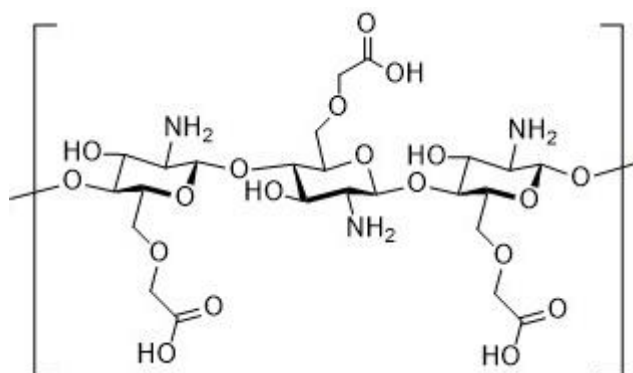
Dialdehydowe pochodne skrobi i chitozanu otrzymano w wyniku działania nadjodanem sodu, który jest silnym utleniaczem. Podczas tego procesu powstaje produkt pośredni, jakim jest cykliczny diester jodanowy [168]. Ostatecznie dochodzi do selektywnego zerwania wiązania między atomami węgla C2-C3 w jednostce anhydroglukozy, co prowadzi do utworzenia dwóch grup aldehydowych, a także produktu ubocznego – jodanu (V) IO_3^- [160,168].



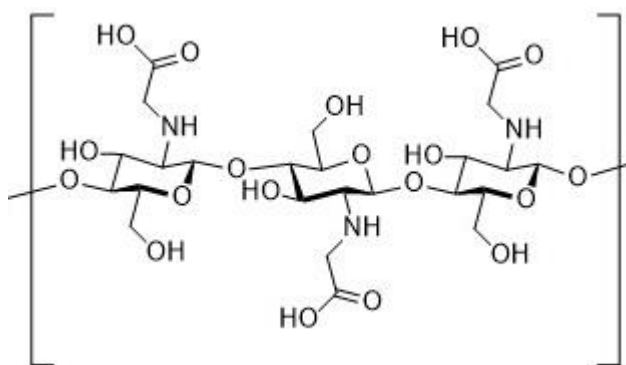
Rys. 19. Równanie reakcji otrzymywania dialdehydowej pochodnej polisacharydu [14]

Karboksymetylacja jest jedną z powszechnie znanych metod modyfikacji chemicznej stosowanej w celu poprawy właściwości fizyko-chemicznych związków polisacharydowych mogących znaleźć zastosowanie w procesie adsorpcji zanieczyszczeń [169,170]. Polega ona na reakcji biopolimeru z kwasem monochlorooctowym po aktywacji alkalicznej, co prowadzi do zerwania wewnętrznych wiązań wodorowych, w wyniku czego protony w grupach hydroksylowych polisacharydu zostają podstawione przez grupę karboksymetylową (-CH₂COOH) [171,172].

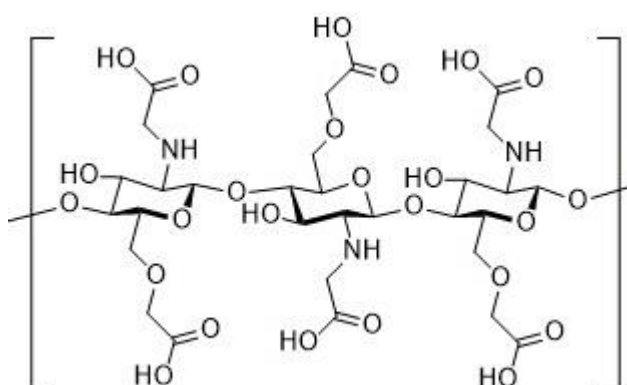
W przypadku chitozanu, oprócz grup hydroksylowych, podstawieniu mogą ulec także grupy aminowe, prowadząc do powstania O-karboksymetylochitozanu (Rys. 20), N-karboksymetylochitozanu (Rys. 21) lub N,O-karboksymetylochitozanu (Rys. 22).



Rys. 20. Fragment struktury chemicznej O-karboksymetylochitozanu [17]



Rys. 21. Fragment struktury chemicznej *N*-karboksymetylochitozanu [17]



Rys. 22. Fragment struktury chemicznej *N,O*-karboksymetylochitozanu [17]

Obecność grup karboksymetylowych rozmieszczonych wzdłuż łańcucha polisacharydu nadaje mu zwiększoną reaktywność i rozpuszczalność w wodzie [173], co wpływa na podniesienie jego potencjału aplikacyjnego w procesie flokulacji.

Otrzymane pochodne polisacharydowe (zarówno dialdehydowe – DST i DCT, jak i karboksymetylowe – CMS i CMC) charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością w stężeniach odpowiadającym dawkom stosowanym w procesie flokulacji, co stanowi niewątpliwą zaletę w kontekście ich wykorzystania w technologii oczyszczania wody w SUW w Kutnie.

4.3 Analiza elementarna i stopień podstawienia

Jak już wcześniej wspomniano (w pkt. 3.2.1) stopień podstawienia (DS) można definiować, jako procentowy udział grup funkcyjnych podstawionych w jednostce anhydroglukozy. W celu uproszczenia obliczeń przyjęto, że chitozan składał się tylko

z glukozaminy. Natomiast w szacunkach teoretycznej zawartości pierwiastków (C, H, N, O) przyjęto, że wszystkie grupy w AGU uległy podstawieniu.

W poniższej tabeli (Tab. 9) zestawione zostały wyniki analizy elementarnej, które pozwoliły na ustalenie wzorów empirycznych otrzymanych polimerów. W ostatniej kolumnie podano wartości stopnia podstawienia wyznaczone metodą miareczkowania alkacymetrycznego.

Tab. 11. Zestawienie wyników analizy elementarnej i stopnia podstawienia badanych bioflokulantów

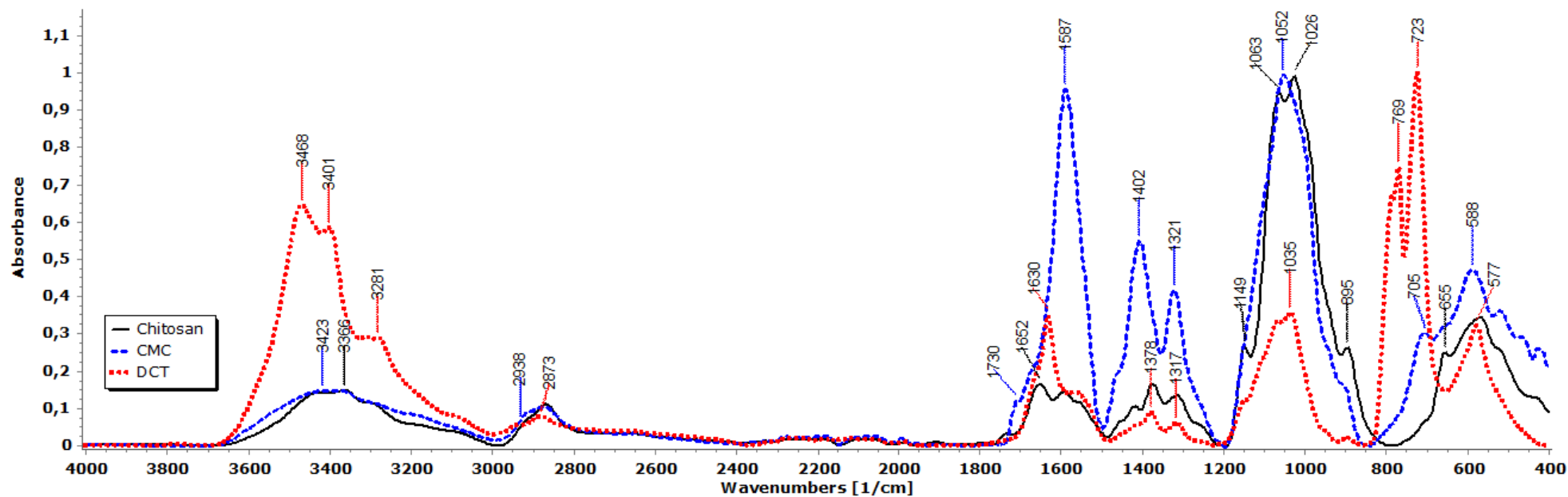
Polimer	Teoretyczna zawartość pierwiastków [%]				Analiza elementarna [%]				Wzór empiryczny	DS [%]
	C	H	N	O	C	H	N	O		
Chitozan	44,72	6,83	8,70	39,75	40,57	5,21	7,07	47,15	$C_{6,6}H_{10,2}NO_{5,8}$	-
DCT	45,00	5,00	0,00	50,00	29,52	3,75	3,86	62,80	$C_{8,8}H_{13,4}NO_{14}$	44,29
CMC	42,86	5,36	4,17	47,62	35,40	5,99	5,12	53,49	$C_8H_{16,2}NO_9$	49,55
Skrobia	44,44	6,17	0,00	49,38	38,44	4,17	0,11	57,28	$C_6H_{7,8}O_{6,7}$	-
DST	45,00	5,00	0,00	50,00	20,77	3,28	0,11	75,84	$C_{10,4}H_{11,4}O_{16,4}$	39,96
CMS	42,73	5,04	0,00	52,23	33,14	5,04	0,46	61,36	$C_6H_{10}O_{8,4}$	39,47

Zauważyć można znaczny wzrost zawartości tlenu w otrzymanych pochodnych w stosunku do natywnych form polisacharydów, co potwierdza skuteczną modyfikację. Jest to szczególnie widoczne dla DCT i DST, czego powodem jest powstanie grup aldehydowych. W przypadku DCT zaobserwować można także spadek ilości azotu, co świadczy o otwarciu pierścienia glukozaminy. Niewielka zawartość N stwierdzona w próbkach skrobi i jej pochodnych wynika najprawdopodobniej z obecności śladowych ilości zanieczyszczeń. Ziarna skrobi stanowią produkt syntezy roślin, dlatego obok amylozy i amylopektyny mogą znajdować się w nich związki azotu.

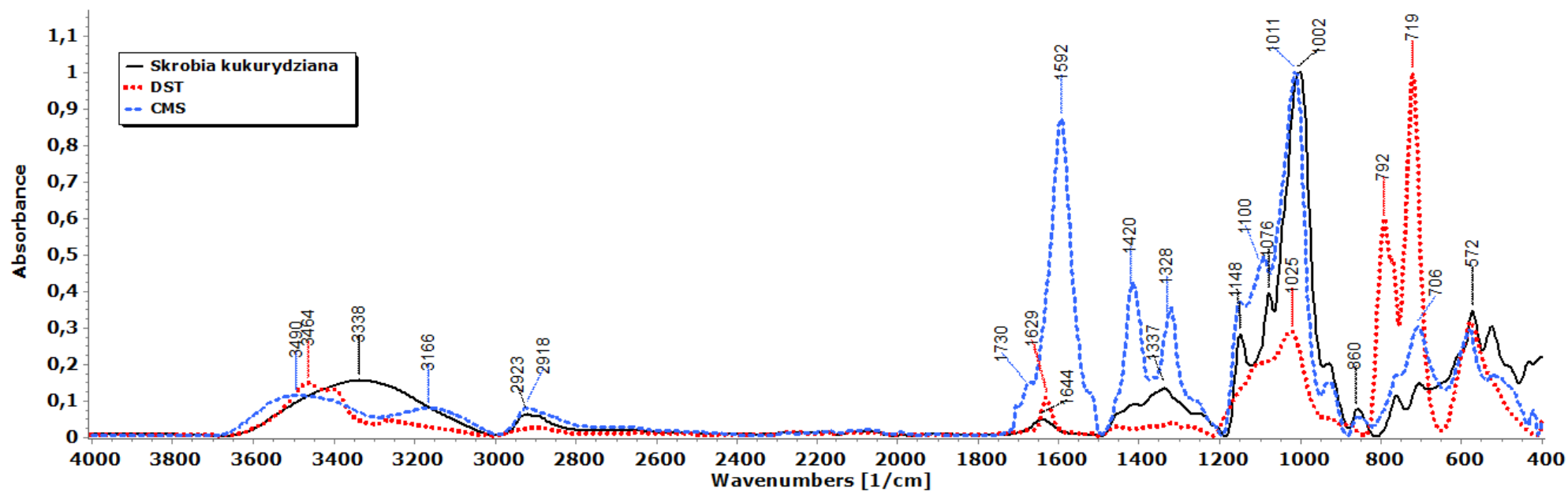
Oznaczony stopień podstawienia pochodnych skrobi wynosił niespełna 40%. Dla związków DCT i CMC był on znacznie większy, osiągając odpowiednio wartość 44,29% i 49,55%. Stosunkowo wysoka zawartość grup karbonylowych w modyfikowanych polisacharydach wpływa na poprawę ich rozpuszczalności, co decyduje o zwiększeniu ich potencjału aplikacyjnego w procesie oczyszczania wody.

4.4 Spektroskopia FTIR

Zmiany strukturalne spowodowane modyfikacją polisacharydów potwierdzono wykorzystując spektroskopię ATR-FTIR. Zarejestrowane widma chitozanu, DCT i CMC zostały przedstawione na Rys.23, a widma skrobi, DST i CMS – na Rys.24.



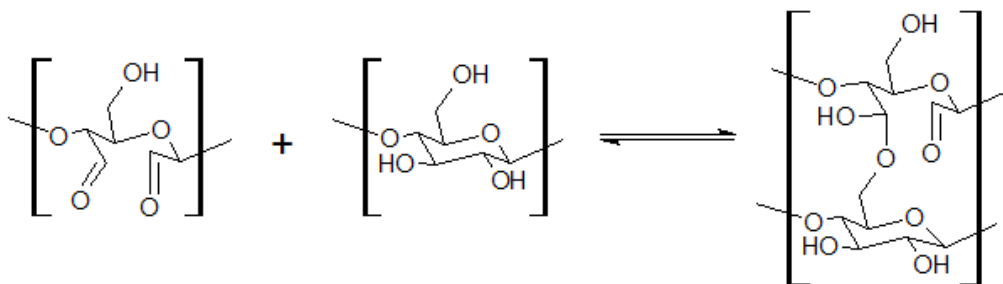
Rys. 23. Widma ATR – FTIR chitozanu, DCT i CMC



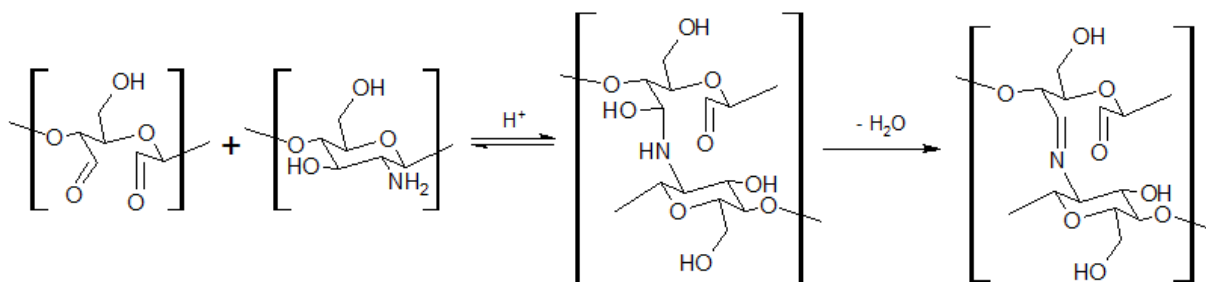
Rys. 24. Widma FTIR skrobi kukurydzianej, DST i CMS

Jak widać na wyżej przedstawionych rysunkach, w widmach występują charakterystyczne pasma absorpcyjne o dużej intensywności, odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązania glikozydowego (C-O-C) w zakresie 900-1100 cm^{-1} . Ponadto, zaobserwować można także typowe dla polisacharydów pasma absorpcyjne drgań rozciągających grup OH (w zakresie 3000 – 3500 cm^{-1}) oraz odpowiadające drganiom rozciągającym C-H w pierścieniu piranozowym (2800-2950 cm^{-1}). W widmie chitozanu nie widać wyodrębnionych pasm odpowiadających drganiom N-H, ponieważ pokrywają się z zakresem absorpcyjnym grup hydroksylowych. Obecność ostrych pasm przy 1630 cm^{-1} i 1629 cm^{-1} widocznych w widmach dialdehydowych pochodnych DCT i DST potwierdza skuteczne utlenienie polisacharydów podczas modyfikacji [14,17,160,161].

W widmach FTIR zarejestrowanych dla dialdehydowych pochodnych charakterystyczne jest również pasmo przy 1730 cm^{-1} odpowiadające grupom karbonylowym, które jest jednak dość słabe. Może to mieć związek z tworzeniem hemiacetali [174] (Rys. 25), a w przypadku chitozanu – także grup iminowych (Rys. 26), powstających w wyniku reakcji z jednostkami glikozydowymi, które nie uległy utlenieniu podczas modyfikacji polisacharydu [14].



Rys. 25. Tworzenie hemiacetali z udziałem grup aldehydowych [14]



Rys. 26. Tworzenie struktur iminowych [14]

Wyraźne zmiany w intensywności i kształcie oraz przesunięcie pasm grup OH w kierunku wyższych liczb falowych (maksimum przy 3464 cm^{-1} dla dialdehydowej pochodnej skrobi i 3468 cm^{-1} w przypadku DCT), potwierdza otwarcie pierścienia glikozydowego. Istotne różnice potwierdzające skuteczną modyfikację polisacharydów można zauważyć także w obszarze daktyloskopowym. Intensywność pasm odpowiadających drganiom rozciągającym wiązania glikozydowego wyraźnie maleje. Pojawienie się silnych pasm absorpcji przy 719 cm^{-1} i 792 cm^{-1} w widmie DST odpowiednio oraz przy 723 cm^{-1} i 769 cm^{-1} w widmie DCT również dowodzi skutecznego utlenienia polimerów.

W widmie CMC pasmo grup karbonylowych ulega przesunięciu do 1587 cm^{-1} , w wyniku powstania grupy $-\text{COONa}$, charakterystycznej dla soli sodowych tego polimeru [175]. Dodatkowo widoczne jest pasmo przy 1402 cm^{-1} , co wskazuje na podstawienie grup karboksymetylowych w grupie aminowej jednostki (w pozycji N) anhydroglukozaminy. Na tej podstawie można stwierdzić, że chitozan uległ zarówno N-karboksymetylacji, jak i O-karboksymetylacji, w wyniku czego powstała diakrboksymetylowa pochodna N,O-CMC [176].

W przypadku CMS, zauważyć można słabe pasmo grup karbonylowych przy 1730 cm^{-1} oraz intensywne pasmo absorpcji przy 1592 cm^{-1} , charakterystyczne dla drgań rozciągających jonu karboksylanowego ($-\text{COO}^-$). Podobnie, jak dla CMC, w wyniku modyfikacji powstała sól sodowa karboksymetylowanej skrobi, co ma istotny wpływ na zwiększenie rozpuszczalności otrzymanych związków w wodzie. Jest to pożądana właściwość z punktu widzenia zastosowań w procesie flokulacji.

4.5 Obrazowanie skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM)

W celu określenia zmian morfologicznych w badanych biopolimerach zarejestrowano obrazy powierzchni próbek przy użyciu SEM (Rys. 27 i Rys. 28). Powierzchnia badanych struktur została przedstawiona przy różnym powiększeniu (200x, 1000x, 10.000x).

Obrazy SEM chitozanu ukazują typowe dla tego polimeru struktury o zróżnicowanych rozmiarach, od 50 do 300 μm . Przyjmują one postać cienkich, wydłużonych agregatów o nieregularnym kształcie (Rys. 27 a).

Modyfikacja chitozanu wywołuje znaczące zmiany w jego morfologii. Utlenienie polimeru powoduje fragmentację agregatów, które przyjmują różne kształty. Na obrazach DCT zauważyć można układy wrzecionowate, przypominające igły (Rys. 27 b) oraz dużo mniejsze formy, składające się z połączonych struktur owalnych i kulistych, co widać przy większym powiększeniu (10.000x, Rys. 27 b). Sprzyja to zwiększeniu powierzchni ogólnej próbki, co może mieć wpływ na wzrost właściwości adsorpcyjnych zanieczyszczeń obecnych w roztworach wodnych.

Dla pochodnej karboksymetylowej, CMC, również zauważyć zmianę ukształtowania powierzchni w stosunku do natywnej formy polimeru, spowodowaną modyfikacją chemiczną makrocząsteczki (Rys. 27 c). W tym wypadku cząstki posiadają nieregularną formę, zbliżoną do struktury natywnego chitozanu. Wielkość powstałych agregatów jest zróżnicowana (od 50 do 200 μm). Wyraźnie wzrasta także ilość nierówności na powierzchni powstałych cząstek, co wiąże się z obecnością przyłączonych grup karboksymetylowych.

W morfologii natywnej skrobi widać charakterystyczne okrągłe ziarna o podobnej wielkości (10 μm) (Rys. 28 a). Zarejestrowany obraz przedstawia typową dla tego polisacharydu strukturę granulární, złożoną z naprzemiennie ułożonych warstw amorficznych i uporządkowanych [177,178].

Utlenianie skrobi prowadzi do częściowej degradacji sferycznych struktur. Na obrazie wykonanym dla DST (Rys. 28 b) widać nieregularne w formie ziarna

rozporoszone pomiędzy wydłużonymi cienkimi strukturami (o długości rzędu 100 μm).

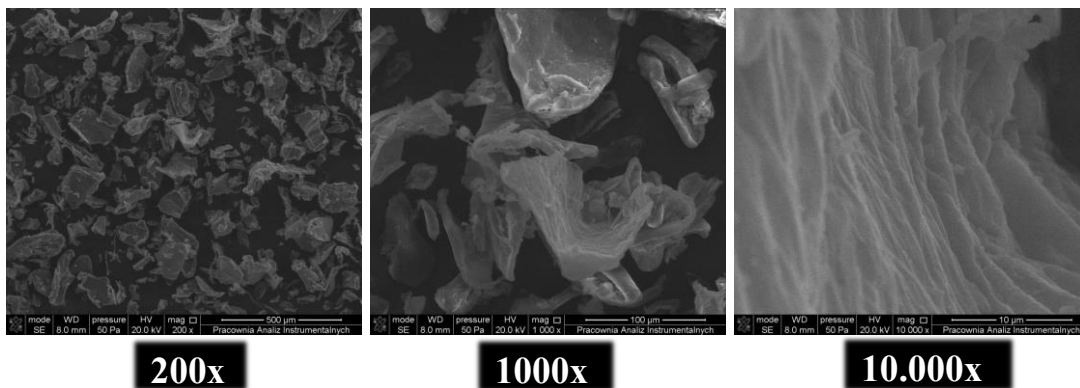
Zarejestrowane dla karboksymetylowej pochodnej obrazu ukazują podobną do DST deformację ziaren skrobi (Rys. 28 c). W tym wypadku powstałe struktury łączą się w duże agregaty o zróżnicowanych rozmiarach przekraczających 500 μm . Tak duże cząstki powodują zmniejszenie powierzchni adsorpcyjnej polimeru. Można jednak zauważyć wolne przestrzenie (liczne zagłębienia) pomiędzy tymi agregatami, co może sprzyjać wiązaniu zanieczyszczeń obecnych w wodzie.

Powstanie wydłużonych, cienkich struktur zaobserwowanych zarówno dla DCT, jak i DST dowodzić może reakcji grup aldehydowych z innymi grupami funkcyjnymi polimerów, co prowadzi do utworzenia bardziej rozbudowanych agregatów. Dodatkowo, w reakcji utleniania polisacharydów dochodzi do otwarcia pierścienia, co w rezultacie powoduje degradację form natywnych polimerów.

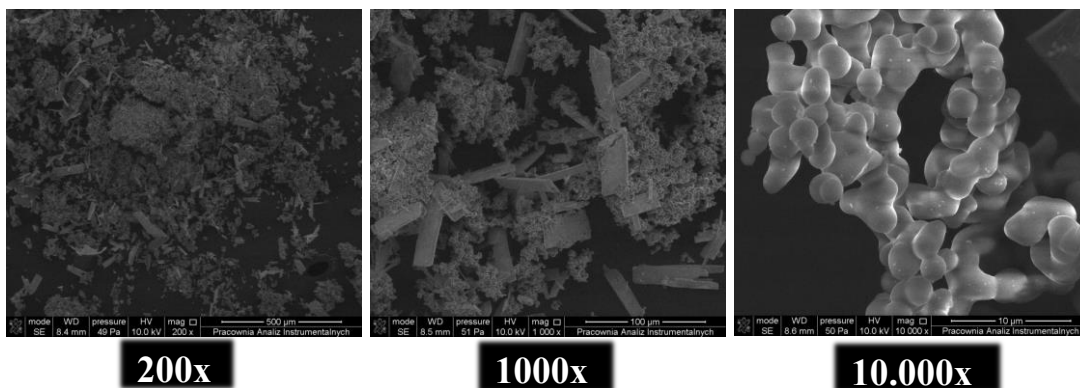
Wspólną cechą w morfologii obu pochodnych skrobi jest częściowa degradacja ziaren skrobi. W DST zaobserwować można sferyczne formy spłaszczone w środku. Podobny kształt przyjmują mikrostruktury tworzące agregaty w CMS. Według literatury [179] granulki skrobi składają się z naprzemiennie ułożonych warstw amorficznych i krystalicznych z preferencyjnym zagęszczeniem amorficznej części polimeru w ich wnętrzu, w której znajdują się cząsteczki amylozy. Powstałe nieregularne struktury wskazują zatem, że deformacja powstała w wyniku modyfikacji mogła zostać wywołana rozerwaniem wiązań glikozydowych w linowym łańcuchu amylozy.

Niemniej zaobserwowane zmiany w morfologii badanych polimerów mogą wpływać na poprawę ich właściwości flokulacyjnych. Fragmentacja cząstek i jednocześnie formowanie bardziej rozbudowanych struktur, powoduje zwiększenie powierzchni adsorpcyjnej, w której znajdują się grupy hydroksylowe i karboksymetylowe zdolne do wiązania jonów metali [17].

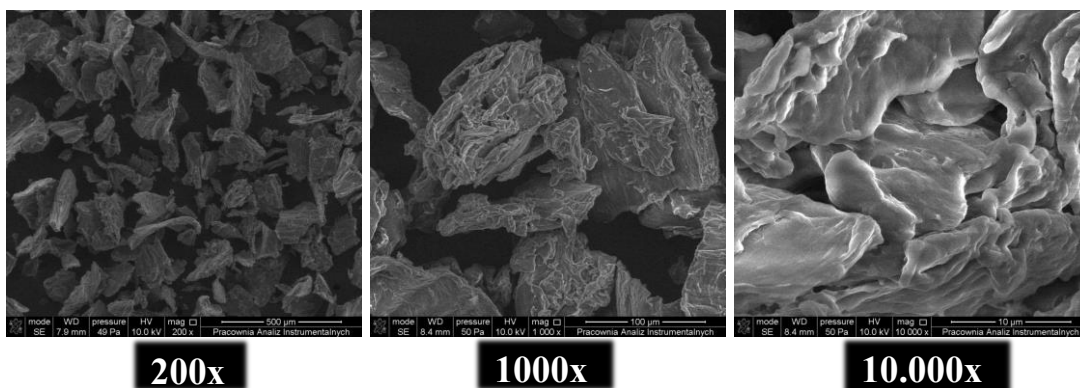
(a) chitozan



(b) DCT

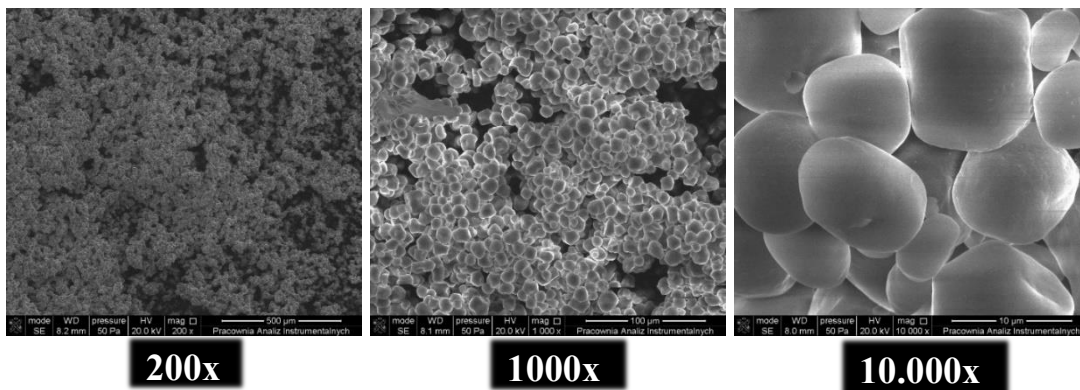


(c) CMC

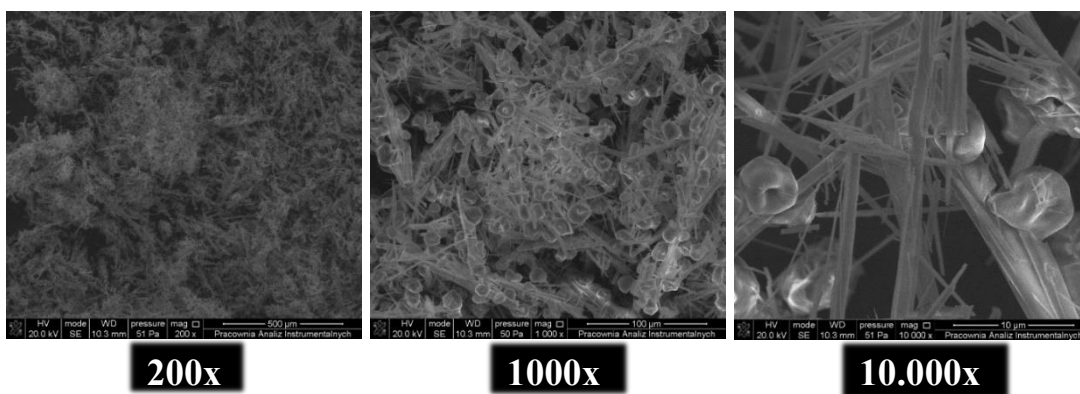


Rys. 27. Obrazy SEM chitozanu (a), DCT (b) i CMC (c) w różnym powiększeniu

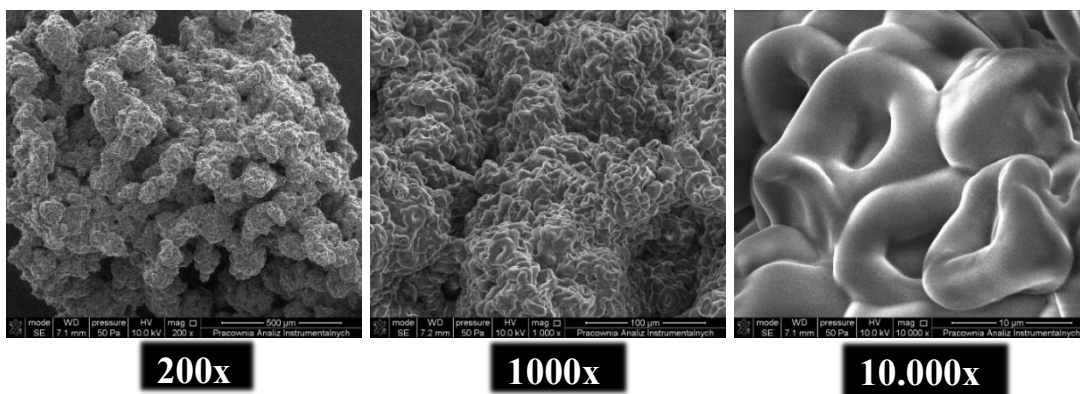
(a) skrobia kukurydziana



(b) DST



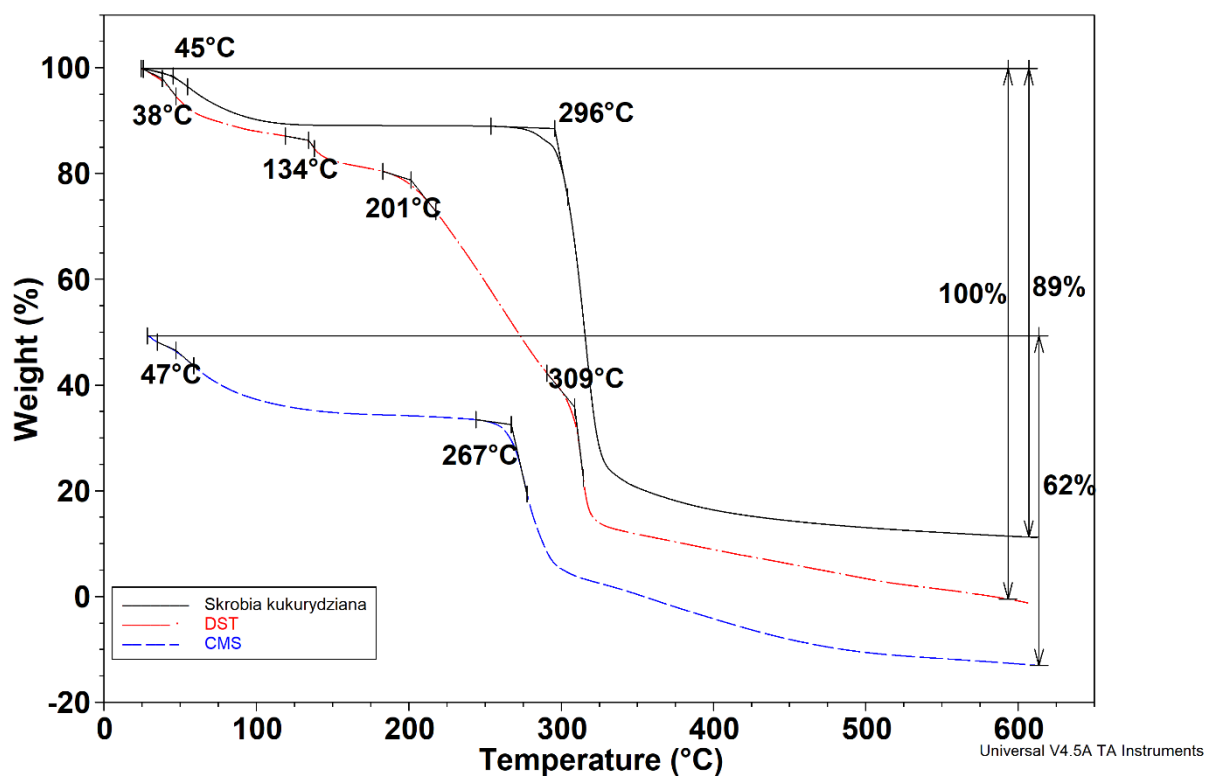
(c) CMS



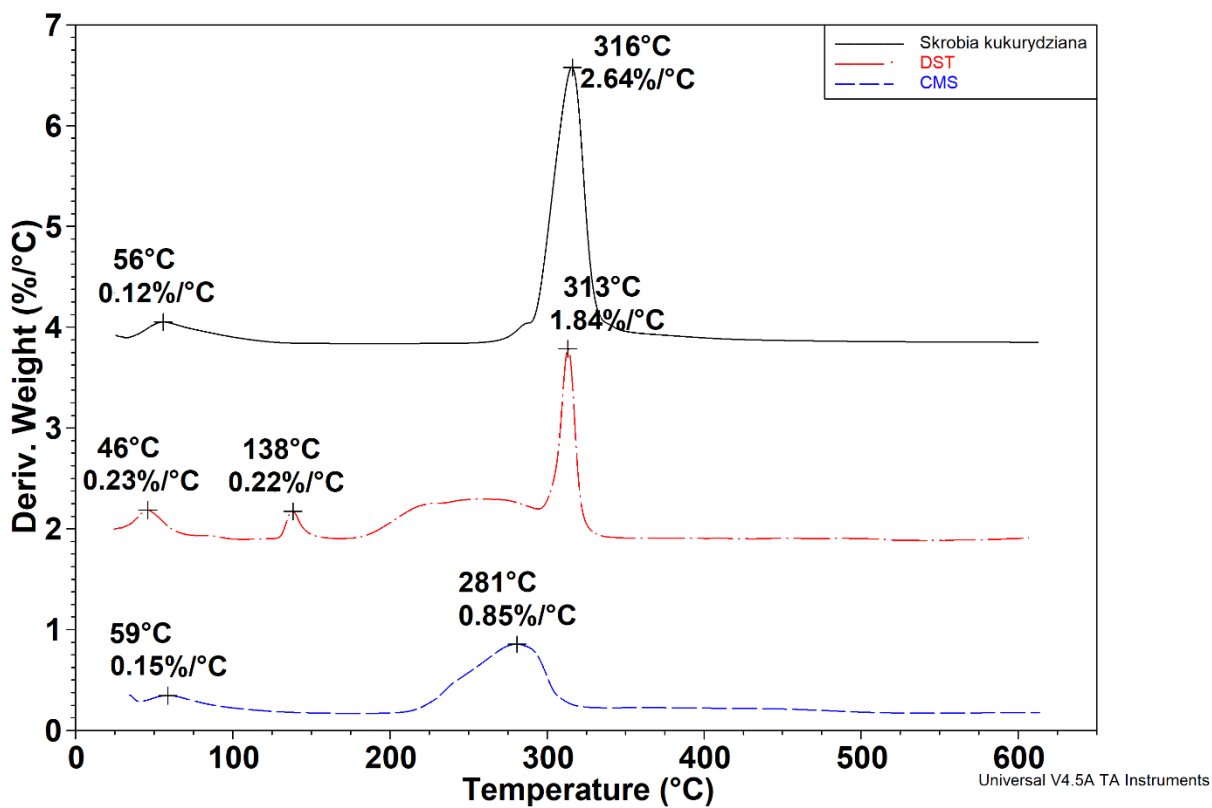
Rys. 28. Obrazy SEM dla skrobi (a), DST (b), CMS (c) w różnym powiększeniu

4.6 Analiza termiczna

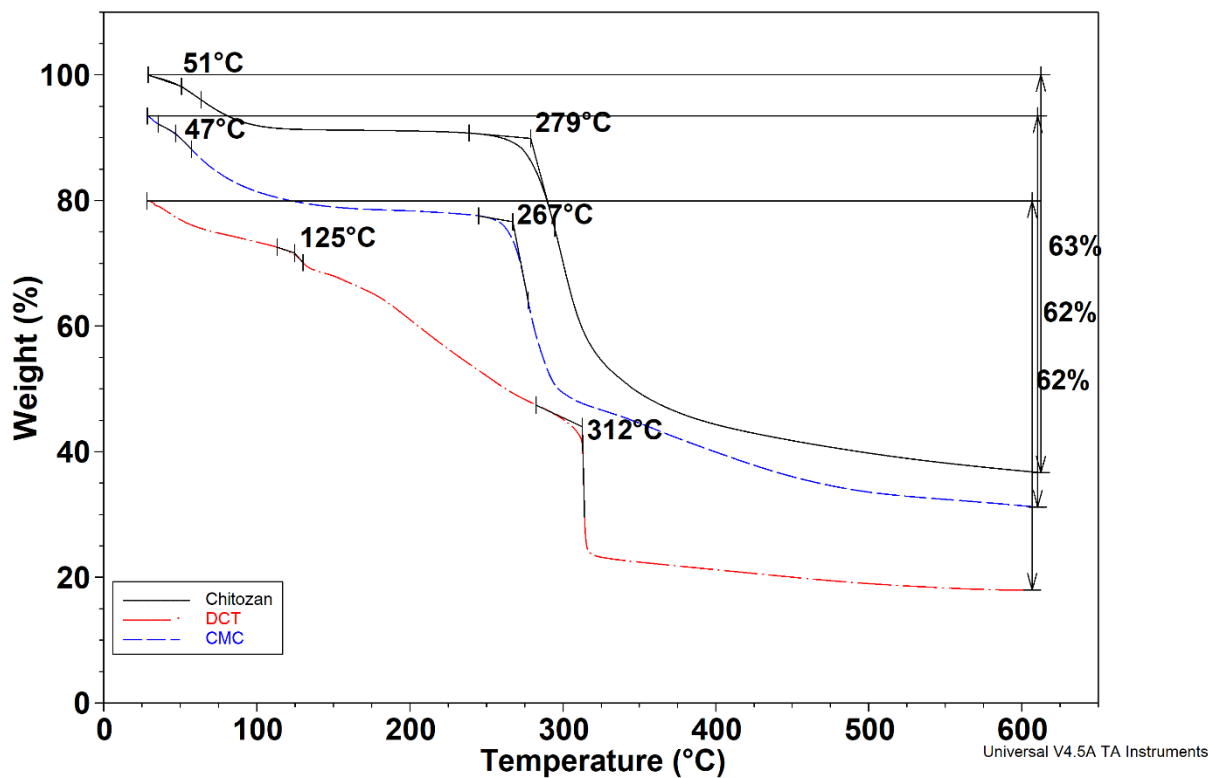
Użycie technik analizy termograwimetrycznej pozwoliło na określenie stabilności termicznej otrzymanych związków polimerowych. Zarejestrowane zmiany zostały przedstawione w postaci krzywych: termograwimetrycznej TG (Rys. 29 i 31) i termograwimetrycznej różniczkowej DTG (Rys. 30 i 32). Użycie tych metod analitycznych dostarcza cennych informacji na temat właściwości otrzymanych materiałów, mających wpływ na ich potencjał aplikacyjny w procesie flokulacji. Dodatkowo, służy jako narzędzie do potwierdzenia skuteczności modyfikacji badanych polisacharydów.



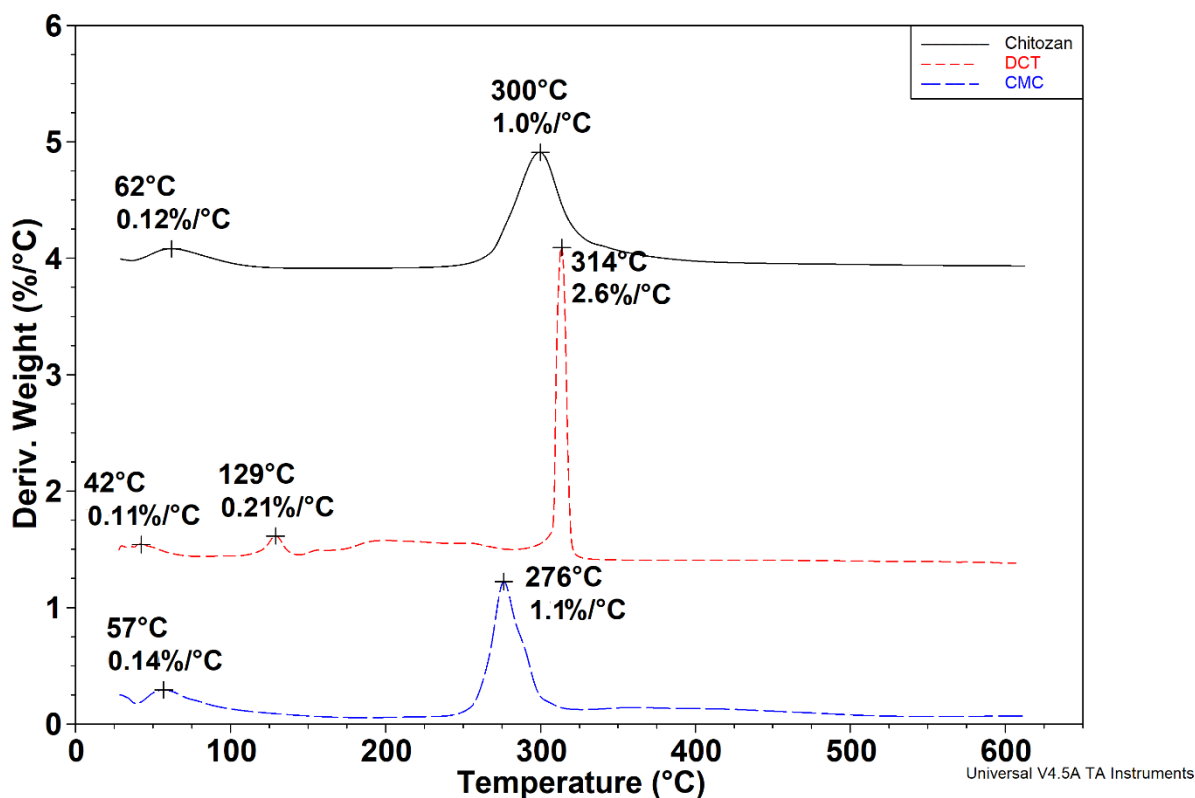
Rys. 29. Krzywe TG skrobi, DST i CMS



Rys. 30. Krzywe DTG skrobi, DST i CMS



Rys. 31. Krzywe TG chitozanu, DCT i CMC



Rys. 32. Krzywe DTG chitozanu, DCT i CMC

Początkowy ubytek masy widoczny na termogramach związany jest z odparowaniem zaadsorbowanej wody, której wartość w badanych próbkach mieści się w przedziale od 6,5% do 12% (jest to ubytek masy wyznaczony w 100°C). Główny etap degradacji natywnych form polimerów rozpoczyna się w temperaturze 296°C dla skrobi kukurydzianej (Rys. 29) i 279°C dla chitozanu (Rys. 31). W przypadku dialdehydowych pochodnych zauważyć można odmienny przebieg procesu termicznego rozkładu. Na termogramach zarejestrowanych dla DCT (Rys. 28) i DST (Rys. 29) pojawia się dodatkowy etap, a główna faza dekompozycji rozpoczyna się w temperaturze powyżej 300°C. Piki z maksimum przy 134°C i 201°C dla DST oraz 125°C dla DCT mogą mieć związek z procesem modyfikacji chitozanu i skrobi, w którym dochodzi do selektywnego rozerwania wiązania C2-C3 w pierścieniu glukopiranozowym, w skutek czego podczas ogrzewania odrywane są związki małowcząsteczkowe.

Dla karboksymetylowych pochodnych obu biopolimerów krzywe TG przybierają zbliżony kształt. W próbkach CMC i CMS główny etap dekompozycji termicznej pojawia się przy 267°C. W tabeli poniżej (Tab. 12) zestawione zostały najważniejsze parametry oznaczone na podstawie analizy termicznej badanych polimerów.

W przypadku DST i CMS szybkość degradacji jest mniejsza niż zarejestrowana dla skrobi, co może wskazywać na wzrost stabilności termicznej tych polimerów wywołany obecnością grup karbonylowych, w skutek czego pojawiają się wzmacniające oddziaływania międzycząsteczkowe. Dla próbki CMC ten proces był mniej efektywny, ponieważ tempo degradacji (R_{max}) jest zbliżone do chitozanu, w obu przypadkach osiągając wartość ok. 1%/°C. Główny pik degradacji DCT pojawia się przy temperaturze 314°C, a szybkość osiąga większą wartość (2,6%/°C) niż w chitozanie. Jest to najprawdopodobniej związane z tworzeniem wiązań iminowych (C=N) powstałych podczas utleniania tego polimeru, co powoduje częściowy wzrost stabilności termicznej. Zerwanie wiązań podwójnych C=N wymaga dostarczenia większej energii (to jest zachodzi w wyższej temperaturze, $T_{max} = 314^\circ\text{C}$), niż w przypadku wiązań pojedynczych występujących w strukturze chitozanu.

Tab. 12. Zestawienie parametrów wyznaczonych na podstawie analizy TG i DTG dla badanych biopolimerów

Próbka	TG			DTG	
	Δm_w [%]	Δm_c [%]	T_0 [°C]	T_{max} [°C]	R_{max} [%/°C]
Chitozan	8,1	63	279	300	1,00
DCT	6,5	62	312	314	2,60
CMC	12,0	62	267	276	1,10
Skrobia	9,7	89	296	316	2,64
DST	11,9	100	309	313	1,84
CMS	9,6	62	267	281	0,85

Δm_w – ubytek masy wywołany odparowaniem wody w 100 °C; Δm_c – całkowity ubytek masy przy 600°C; T_0 – temperatura początku głównego etapu degradacji; T_{max} – temperatura przy maksymalnej szybkości procesu; R_{max} – maksymalna szybkość procesu (w maksimum piku DTG)

Całkowity ubytek masy chitozanu i jego pochodnej dialdehydowej w 600°C (odpowiednio 63% i 62%) był zdecydowanie mniejszy od tego parametru w skrobi i DST, co może wskazywać na tworzenie się stabilnych usieciowanych struktur podczas ogrzewania tych polimerów. Podobną wartość tego parametru osiągnęła próbka CMS i CMC. Jedynie dialdehydowa pochodna skrobi uległa 100% dekompozycji, co wskazuje, że w tym wypadku nie doszło do sieciowania termicznego.

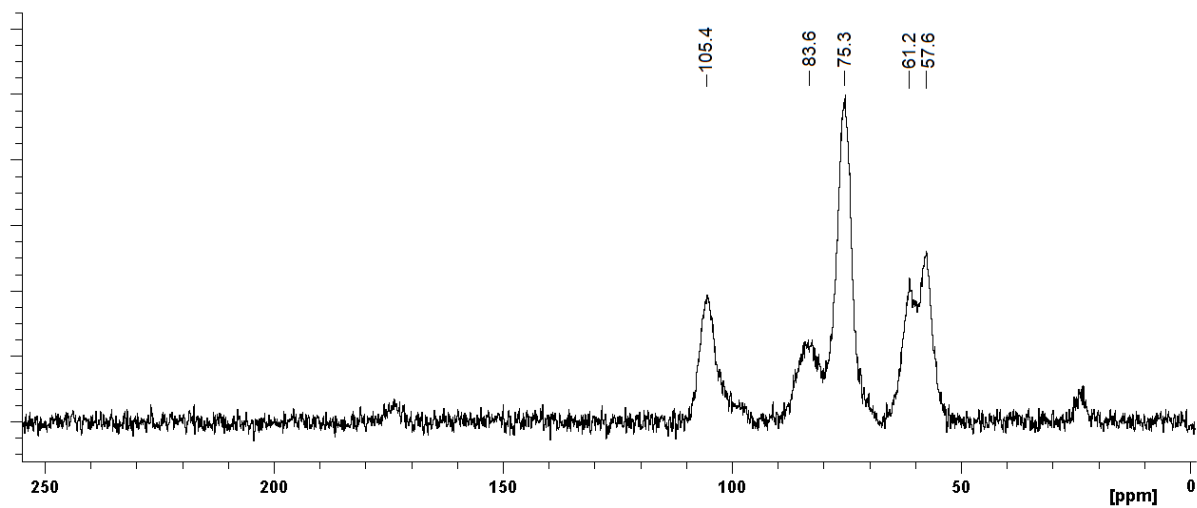
Analiza otrzymanych wyników pozwala stwierdzić, że podczas termicznej degradacji badanych polimerów w pierwszej kolejności dochodzi do oderwania słabiej związanych grup bocznych, a następnie rozerwania łańcuchów polimerowych. Dodatkowo, wyniki DTG sugerują, że podczas utleniania chitozanu mogło dojść do utworzenia grup iminowych, które wpływają na stabilność termiczną tego polimeru. Jednocześnie pozostałość węgla zmierzona przy 600°C wskazuje na możliwość sieciowania termicznego modyfikowanych polisacharydów wywołanego obecnością grup karbonylowych (z wyjątkiem DST).

4.7 Spektroskopia NMR

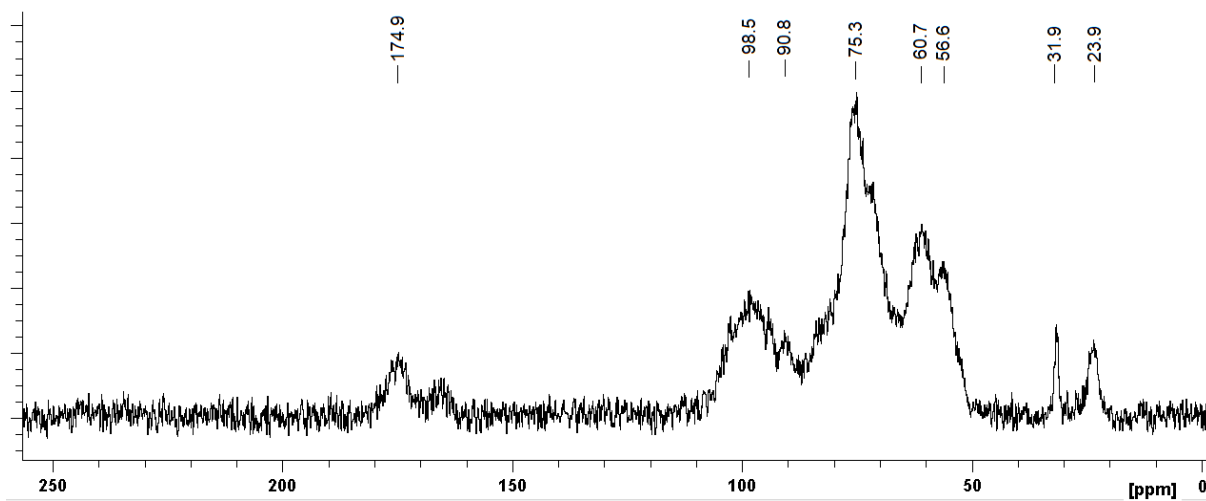
Struktury chitozanu i skrobi oraz ich dwóch pochodnych zostały również scharakteryzowane przy użyciu spektroskopii ^{13}C -NMR w ciele stałym. W widmie chitozanu (Rys. 33 (a)) widoczne są charakterystyczne sygnały w zakresie 50-105 ppm, pochodzące od atomów węgla w pierścieniu piranozowym. Atomy C-1, C-4, C-3,5, C-6 i C-2 w jednostce glukozowej dają przesunięcia chemiczne przy 105,4 ppm, 83,6 ppm, 75,3 ppm, 61,2 ppm i 57,6 ppm [180,181]. W przypadku DCT (Rys. 33 (b)) najbardziej charakterystyczny sygnał grup karbonylowych pojawia się przy 174,9 ppm, co potwierdza utlenienie polisacharydu. Ponadto, sygnały przy przesunięciu 31,9 ppm i 23,9 ppm pochodzą od grup metylenowych (CH_2) powstałych po otwarciu pierścienia glukopiranozy. W widmie CMC (Rys. 33 (c)) zauważyć można sygnały przy 106,2 ppm, 82,9 ppm, 74,9 ppm, 61,2 ppm oraz 58,3 ppm pochodzące od atomów węgla w pierścieniu sacharydowym. Przesunięcia przy 175,9 ppm są przypisane grupom karbonylowym ($\text{C}=\text{O}$) podstawionym w pozycji C-6 [181], co potwierdza karboksymetylację chitozanu. Dodatkowo, sygnał przy 58,3 ppm można przypisać grupom $-\text{CH}_2$ przyłączonym do grup aminowych ($-\text{NH}$), co dowodzi, że

karboksymetylacja zaszła również w pozycji N, prowadząc do powstania N,O-CMC [182].

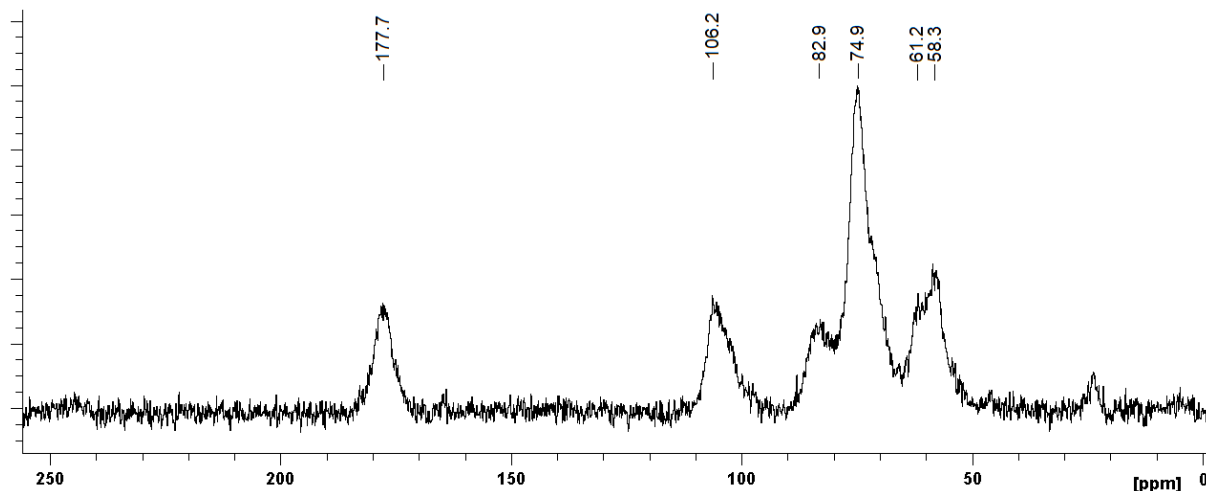
(a)



(b)



(c)



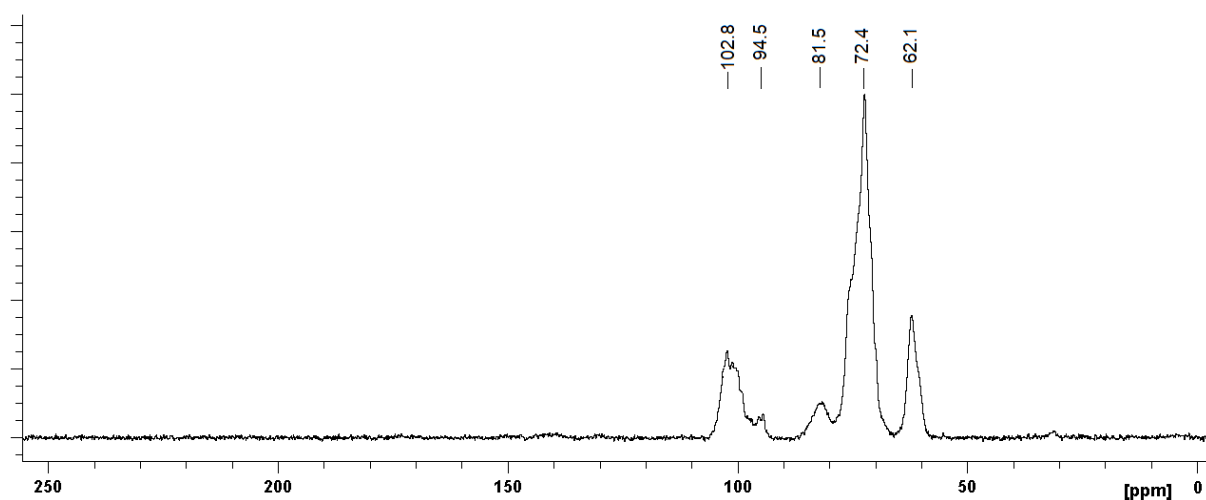
Rys. 33. Widma ^{13}C -NMR chitozanu (a), DCT (b), CMC (c)

Widmo NMR natywnej skrobi (Rys. 34 (a)) daje poszerzone sygnały charakterystyczne dla amorficznego polisacharydu [183]. Przesunięcie chemiczne dla anomerycznego atomu węgla C-1 występuje w postaci multipletu przy 102,8 ppm. Pozostałe sygnały przypisać można kolejnym atomom węgla w pierścieniu glukopiranozy, odpowiednio C-2 (94,5 ppm), C-3 (81,5 ppm), C-4 (72,4 ppm), C-5 (62,1 ppm). Natomiast pasmo atomów C-6 ($-\text{CH}_2\text{OH}$) około 62 ppm jest niemal niewidoczne (pokrywa się z pasmem atomów C-5), co jest charakterystyczne dla polimerów naturalnych [183,184].

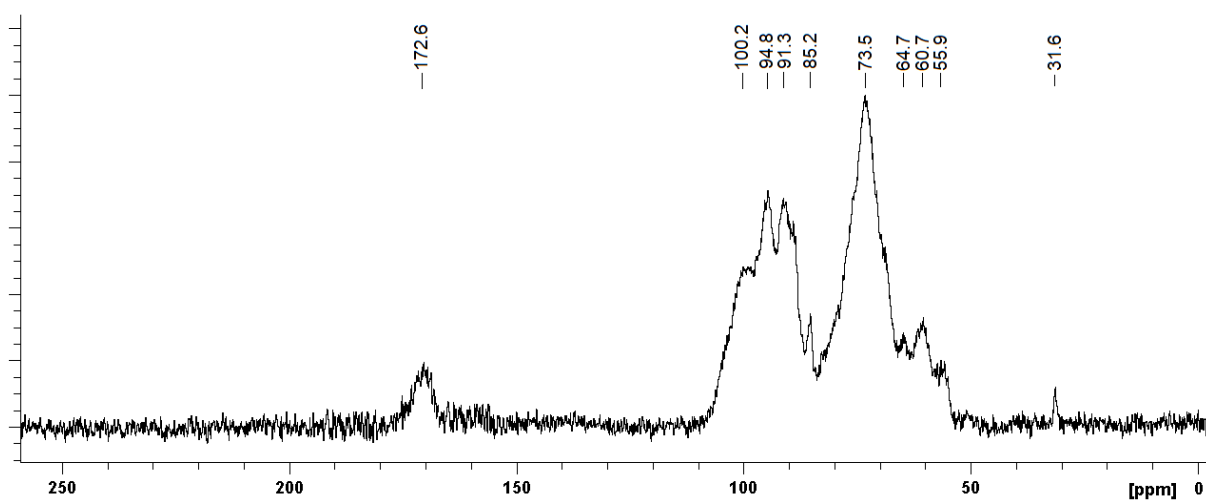
W widmie ^{13}C -NMR utlenionej formy skrobi, DST (Rys. 34 (b)) widać charakterystyczny sygnał przy 172,6 ppm grupy karbonylowej, potwierdzający skuteczną modyfikację polisacharydu. Jednocześnie pojawia się nowy sygnał przy przesunięciu chemicznym 31,6 ppm pochodzący od grup metylenowych powstałych w wyniku otwarcia pierścienia glukopiranozy. Zauważyć można także sygnał od anomerycznego atomu węgla przy 100,2 ppm. Intensywność pasm odpowiadającym atomom C-2 i C-3 oraz C-4 ulega zmianie w stosunku do natywnej formy polisacharydu, co ma związek z otwarciem pierścienia. Jednocześnie pojawiają się dwa nowe sygnały 91,3 ppm oraz 85,2 ppm, które można przypisać grupom hemiacetalowym powstałym podczas utleniania skrobi nadjodaniem [185]. W widmie CMS (Rys. 34 (c)) również występują sygnały 103,1 ppm, 98,6 ppm, 80,9 ppm 72,4

ppm, 60,9 ppm, odpowiadające atomom węgla w pierścieniu glukopiranozowym. Pojawienie się sygnału przy przesunięciu 177,6 ppm, związanego z grupą karbonylową, podobnie jak w przypadku CMC, potwierdza skuteczną karboksymetylację skrobi.

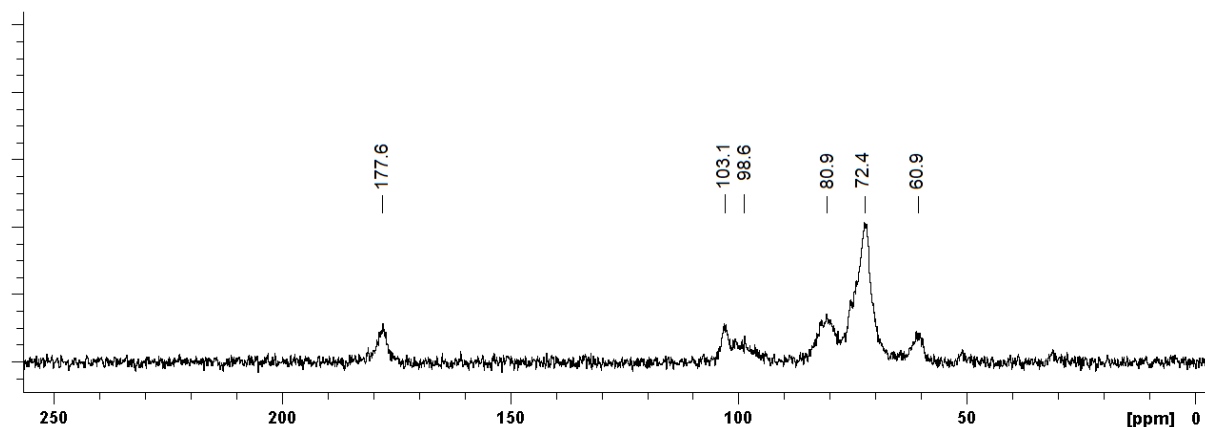
(a)



(b)



(c)

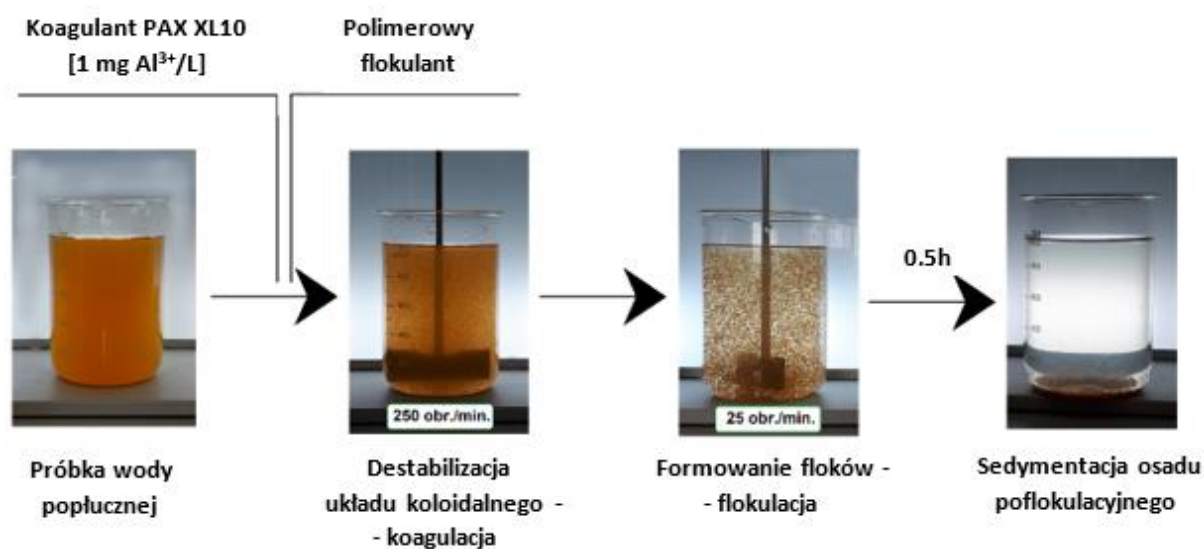


Rys. 34. Widma ^{13}C -NMR skrobi (a), DST (b), CMS (c)

4.8 Jar Test – badanie właściwości flokulacyjnych

Celem zbadania efektywności flokulacyjnej otrzymanych materiałów polimerowych wykorzystana została procedura Jar Test, zgodna z wcześniejszym opisem w pkt. 3.2.7. We wstępnych badaniach sprawdzone zostały warunki prowadzenia procesu z wykorzystaniem syntetycznych polielektrolitów. Pozwoliło to na odpowiednie zaprojektowanie eksperymentu, a zastosowane flokulanty handlowe stanowiły materiał porównawczy, w tej części badań.

Celem określenia potencjału aplikacyjnego otrzymanych biomateriałów testy zostały przeprowadzone zgodnie z procedurą technologiczną stosowaną w SUW w Kutnie. Na początku do zlewek z odmierzonymi (1L) próbkami wody popłucznej dozowany był koagulant glinowy PAX XL10 w ilości odpowiadającej 1 mg Al^{3+} /L. Następnie dodawano odpowiednie dawki flokulantu i rozpoczęto mieszanie zgodnie z określonym reżimem czasowym i szybkością. Na końcu zawiesiny poddawano półgodzinnej sedymentacji, po czym z każdej zlewki pobrano próbki do analiz. Kolejne etapy procesu przedstawiono poniżej w postaci zdjęć (Rys. 35), na których można zaobserwować wizualne zmiany zachodzące w czasie testów, związanych z występowaniem koagulacji i flokulacji wywołanej dodaniem bioflokulantów.



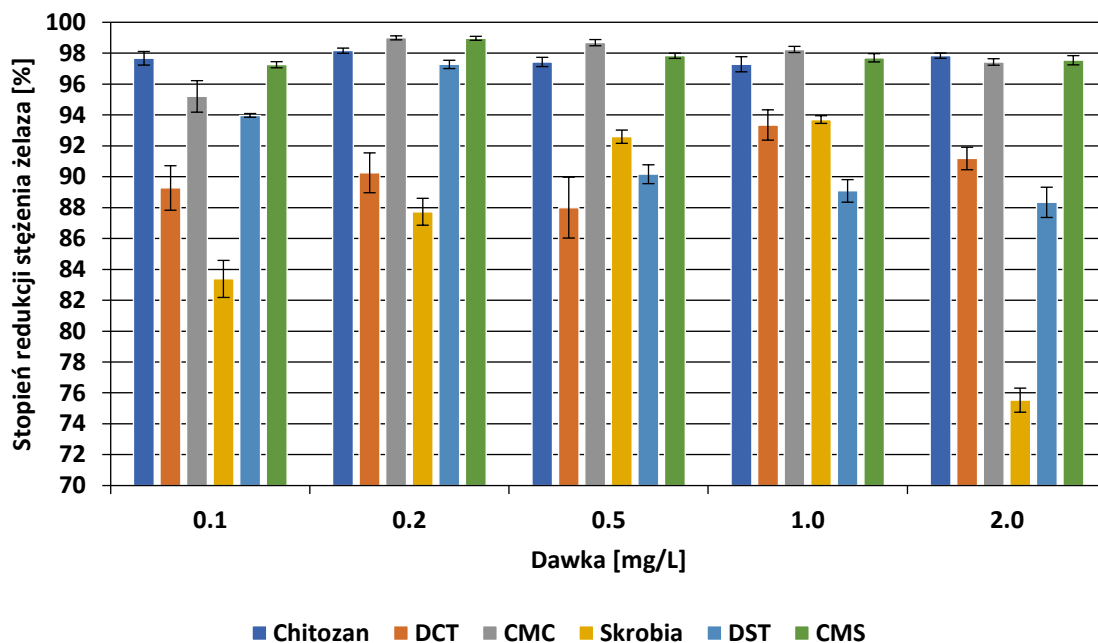
Rys. 35. Ilustracja procedury Jar Test

W eksperymencie porównana została skuteczność flokulacyjna biopolimerów stosowanych w dawkach od 0,1 mg/L do 2,0 mg/L. Próbki wody popłucznej pobierane były bezpośrednio przed procesem jej oczyszczania w SUW w Kutnie, dlatego jej parametry nieznacznie zmieniały się w czasie, zależnie od aktualnej prędkości filtracyjnej. Z punktu widzenia prowadzonych badań najistotniejsze było stężenie jonów żelaza, które początkowo wynosiło 27,55 mg/L – 33,34 mg/L, a wyjściowa mętność mieściła się w zakresie od 174 do 270 NTU. Dla każdego bioflokulantu testy wykonano w trzech powtórzeniach. W poniższej tabeli zestawione zostały średnie wartości parametrów oznaczonych dla badanych próbek, które zostały wykorzystane w obliczeniach efektywności flokulacyjnej testowanych materiałów. Średnie wartości wyjściowych parametrów wody popłucznej (stężenie jonów żelaza i mętność przed dodaniem koagulantu i flokulantu) także zostały podane w tabeli (Tab. 13).

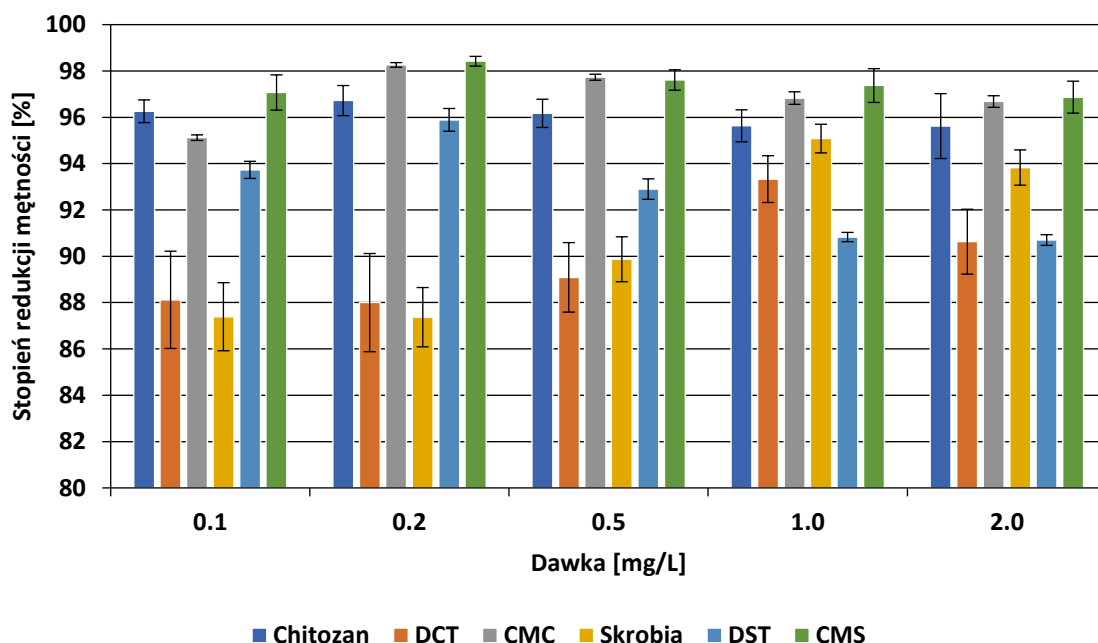
Tab. 13. Zestawienie parametrów mętności i stężenia jonów żelaza oznaczonych w wodzie poplucznej przy użyciu badanych bioflokulantów

Dawka [mg/L]	Chitozan	DCT	CMC	Skrobia	DST	CMS
	Stężenie jonów żelaza w badanej wodzie po flokulacji [mg/L]					
0,0	29,67 ± 2,57	29,67 ± 2,57	29,43 ± 1,01	29,67 ± 2,57	29,67 ± 2,57	30,91 ± 1,01
0,1	0,69 ± 0,04	3,18 ± 0,02	1,42 ± 0,12	4,93 ± 0,12	1,79 ± 0,08	0,85 ± 0,06
0,2	0,55 ± 0,02	2,89 ± 0,14	0,30 ± 0,01	3,64 ± 0,07	0,81 ± 0,11	0,32 ± 0,04
0,5	0,76 ± 0,02	3,56 ± 0,09	0,39 ± 0,02	2,20 ± 0,20	2,92 ± 0,17	0,67 ± 0,02
1,0	0,81 ± 0,03	1,97 ± 0,05	0,52 ± 0,03	1,87 ± 0,17	3,24 ± 0,09	0,71 ± 0,03
2,0	0,84 ± 0,04	2,62 ± 0,17	0,76 ± 0,03	7,26 ± 0,14	3,46 ± 0,16	0,76 ± 0,03
	Mętność badanej wody po flokulacji [NTU]					
0,0	195,57 ± 6,02	195,57 ± 6,02	260,33 ± 7,76	195,57 ± 6,02	195,57 ± 6,02	268,33 ± 7,76
0,1	7,29 ± 0,22	23,17 ± 1,13	12,70 ± 0,59	24,68 ± 1,21	12,27 ± 0,19	7,86 ± 0,42
0,2	6,39 ± 0,34	23,40 ± 0,65	4,53 ± 0,07	24,72 ± 1,12	8,04 ± 0,22	4,25 ± 0,06
0,5	7,47 ± 0,04	21,27 ± 0,17	5,92 ± 0,14	19,84 ± 0,72	13,90 ± 0,37	6,40 ± 0,12
1,0	8,51 ± 0,45	13,00 ± 0,08	8,24 ± 0,33	9,64 ± 0,21	17,95 ± 0,17	7,06 ± 0,32
2,0	8,54 ± 0,06	18,27 ± 0,09	8,65 ± 0,27	12,07 ± 0,37	18,20 ± 0,23	8,40 ± 0,23

Na podstawie zebranych wyników obliczona została efektywność flokulacyjna rozumiana jako stopień redukcji mętności i stężenia jonów żelaza w wodzie, zgodnie z równaniami (4) i (5) przedstawionymi wcześniej w pkt. 3.1.2. Dane zestawione na poniższych wykresach (Rys. 36) i (Rys. 37) pozwoliły na ocenę potencjału aplikacyjnego otrzymanych materiałów polisacharydowych oraz wyznaczenia optymalnej dawki ich stosowania do oczyszczania wody popłucznej.



Rys. 36. Stopień redukcji stężenia jonów żelaza w wodzie popłucznej z udziałem badanych flokulantów



Rys. 37. Stopień redukcji mętności w wodzie popłucznej z udziałem badanych flokulantów

W przypadku oczyszczania wody popłucznej pochodzącej z SUW Kutno najbardziej efektywne okazały się karboksymetylowe pochodne skrobi i chitozanu (CMS i CMC). Przy optymalnej dawce 0,2 mg/L, materiały te wykazywały porównywalne właściwości flokulacyjne (zmniejszenie mętności i stężenia jonów żelaza odpowiednio o 98% i 99%) z komercyjnie dostępnym poliakrylamidowym flokulantem Superfloc A150HMW, który we wstępnych badaniach porównawczych osiągnął najlepsze rezultaty w oczyszczaniu wody popłucznej.

Dane zebrane w Tab. 14 przedstawiają stopień redukcji stężenia jonów żelaza i mętności wody uzyskany przy zastosowaniu otrzymanych bioflokulantów w ich optymalnej dawce. Wszystkie testowane biomateriały charakteryzowały się bardzo dobrą efektywnością flokulacyjną (ponad 90%), co wskazuje na możliwość ich wykorzystania w technologii oczyszczania wody.

Tab. 14. Efektywność flokulacyjna badanych bioflokulantów w optymalnej dawce z dodatkiem koagulantu PAX XL10 (1 mg Al³⁺/L)

Nazwa bioflokulantu	Dawka optymalna [mg/L]	Stopień redukcji stężenia żelaza [%]	Stopień redukcji mętności [%]
Chitozan	0,2	98 ± 0,17	97 ± 0,65
DCT	1,0	93 ± 0,98	93 ± 1,01
CMC	0,2	99 ± 0,13	98 ± 0,10
Skrobia	1,0	94 ± 0,25	95 ± 0,62
DST	0,2	97 ± 0,27	96 ± 0,49
CMS	0,2	99 ± 0,13	98 ± 0,21

Zauważyć można wyraźny wpływ optymalnej dawki na efektywność flokulacyjną stosowanych materiałów. We wspomnianych wcześniej pracach Lemanowicza i Gierczyńskiego [146,147] pojawia się pojęcie „okna flokulacji”, czyli optymalnej wartości stężenia polimeru, po którego przekroczeniu dochodzi do ponownej stabilizacji zawiesiny koloidalnej. Dla wszystkich badanych bioflokulantów zauważyć można ponowny wzrost wartości badanych parametrów wody po przekroczeniu dawki optymalnej. Wpływ „okna flokulacji” jest szczególnie zauważalny w przypadku mechanizmu *bridging*, opisanego wcześniej w rozdziale 1.3. Na wysoką efektywność flokulacyjną stosowanych polimerów niewątpliwie wpływ ma także obecność reaktywnych grup funkcyjnych, zdolnych wiązać jony żelaza obecne w oczyszczanej wodzie. Widać to szczególnie w przypadku CMC i CMS, które posiadają w swojej strukturze grupy -COOH. Powstające w wodzie w wyniku dysocjacji elektrolitycznej jony COO⁻, nadają polimerowi anionowy charakter. Przyłączenie polimeru powoduje neutralizację dodatniego ładunku na powierzchni warstwy adsorpcyjnej cząstek zanieczyszczeń, powodując zwiększenie przyciągania elektrostatycznego pomiędzy powstającymi agregatami. Umożliwia to obniżenie dawki glinowego elektrolitu (PAX XL10), stosowanego podczas oczyszczania wody popłucznej. Używany koagulant w wyniku hydrolizy uwalnia jony Al³⁺, które zubożniają ładunek ujemny w warstwie dyfuzyjnej koloidu. Wpływa to na destabilizację układu i zapoczątkowuje proces koagulacji. Neutralizacja ładunku na powierzchni cząsteczek koloidu, wywołana dodaniem koagulantu, umożliwia przyłączenie się do ich powierzchni łańcuchów polimerowych w wyniku tworzenia wiązań między grupami funkcyjnymi, a jonami żelaza, ale także jonami glinu, które

są obecne w warstwie dyfuzyjnej koloidu. Długi łańcuch polimerowy wiąże ze sobą kolejne cząstki zanieczyszczeń, tworząc większe układy. Przekroczenie optymalnej dawki flokulantu sprawia, że kolejne fragmenty polimeru zostają zaadsorbowane na już powstałych flokułach, powodując ponowny wzrost odpychających oddziaływań elektrostatycznych, co w rezultacie zmniejsza zdolność tworzenia agregatów.

W przypadku dialdehydowych pochodnych, stopień redukcji stężenia żelaza i mętności był mniejszy, odpowiednio 93% dla DCT oraz 97% i 96% dla DST w większej dawce 1,0 mg/L. Polimery te także zawierają w swojej strukturze grupy karbonylowe, które mogą tworzyć wiązania wodorowe z cząstkami koloidalnymi. Jednak siła tych oddziaływań jest zdecydowanie mniejsza, aniżeli wiązania grup funkcyjnych obecnych w karboksymetylowych pochodnych, dając w efekcie mniej zwarte agregaty [14,17]. Skutkuje to zmniejszaniem efektywności flokulacyjnej dialdehydowych pochodnych polisacharydów.

Analiza otrzymanych wyników wskazuje zatem, że w przypadku polisacharydowych flokulantów istotna jest neutralizacja ładunku, jednak dominujące znaczenie ma mechanizm adsorpcji umożliwiającej mostkowanie (*bridging*), co wynika z obecności grup funkcyjnych mogących tworzyć wiązania z jonami metali.

Spośród badanych natywnych form polimerów, chitozan wykazywał najwyższą skuteczność w oczyszczaniu wody – zastosowany w optymalnej dawce 0,2 mg/L pozwolił na zmniejszenie zawartości jonów żelaza o 98% i 97% dla mętności. Wynika to z charakterystycznej budowy tego polimeru, który oprócz -OH posiada w swojej strukturze także reaktywne grupy aminowe, wykazujące zdolność do chelatacji kationów metali [42,43]. Podkreśla to znaczącą rolę grup funkcyjnych w mechanizmie flokulacji (*bridging*) z wykorzystaniem polisacharydowych flokulantów. Jednak brak rozpuszczalności chitozanu (podobnie jak skrobi) w wodzie jest niekorzystny z punktu widzenia technologii oczyszczania wody popłucznej w SUW w Kutnie. Natomiast modyfikowane biopolimery w stosowanych dawkach charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością, co podnosi ich potencjał aplikacyjny.

4.9 Badania biodegradacji

Biodegradacja jest procesem biochemicznego rozkładu związków organicznych pod wpływem działania naturalnych czynników, głównie z udziałem mikroorganizmów [186]. Polisacharydy ulegają degradacji dzięki aktywności odpowiednich bakterii lub grzybów, które wytwarzają enzymy (jak depolimerazy [187]) mogące rozkładać makrocząsteczki.

Obok dobrej efektywności flokulacyjnej, równie istotna jest minimalizacja negatywnego wpływu na środowisko, wynikającego ze stosowania polimerowych flokulantów. Z tego względu zbadana została biodegradacja otrzymanych materiałów w testach respirometrycznego oznaczania aktywności metabolicznej mikroorganizmów. Z wykorzystaniem aparatu OxiTop® oznaczone zostało biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT), czyli podatność związków na biodegradację, mierzona zużyciem tlenu w czasie.

Najpierw zbadana została podatność na degradację otrzymanych bioflokulantów i wybranego produktu handlowego (Superfloc A150 HMW) w środowisku wodnym, tj. w wodzie surowej pobranej ze studni głębinowych ujęcia komunalnego Kutno-Sklęczki. Butelki z próbkami przygotowano zgodnie z wcześniejszym opisem (pkt. 3.2.8) i inkubowano w temperaturze 20°C przez 14 dni. Próbę kontrolną stanowiła woda surowa bez dodatku polimerowego flokulantu, która cechowała się małą liczebnością mikroorganizmów (ogólna liczba mikroorganizmów jest na poziomie 29 jtk/ml).

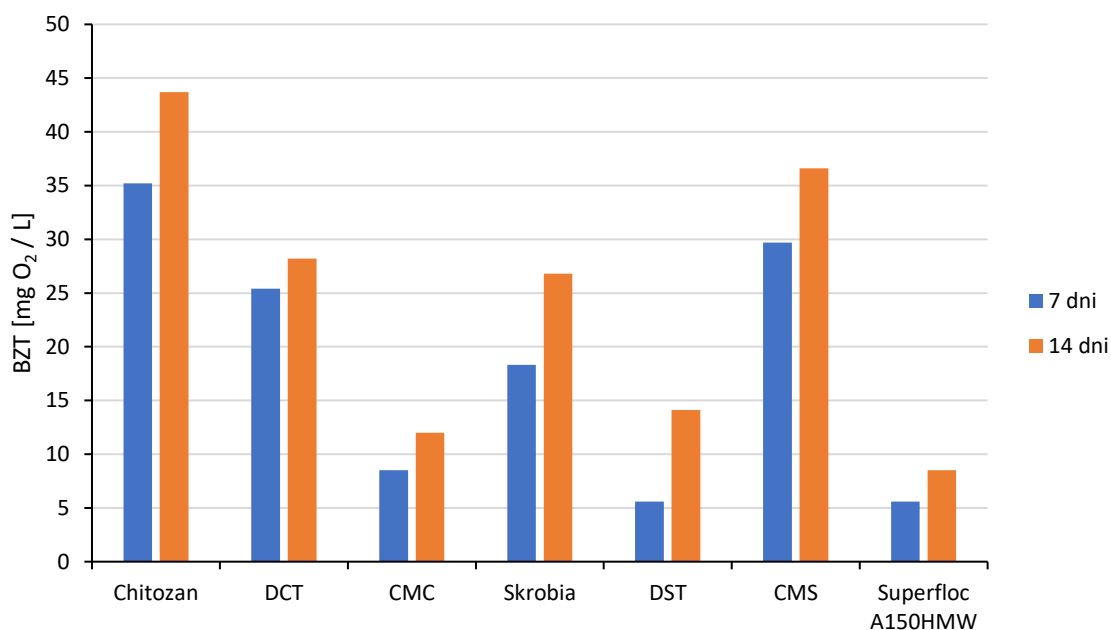
W tab. 15 zestawiono parametry zużycia tlenu oznaczone podczas biodegradacji badanych próbek flokulantów po 7 i 14 dniach.

Tab. 15. Oznaczone parametry BZT dla badanych próbek flokulantów po 7 i 14 dniach inkubacji

Flokulant	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu [mg O ₂ / dm ³]	
	Po 7 dniach	Po 14 dniach
Chitozan	35,20	43,70
Dialdehydowy chitozan	25,40	28,20
Karboksymetylowany chitozan	8,50	12,00
Skrobia kukurydziana	18,30	26,80
Dialdehydowa skrobia	5,60	14,10
Karboksymetylowana skrobia	29,70	36,60
Superfloc A150HMW	5,60	8,50
Woda surowa – próbka kontrolna	4,20	8,20

Największymi wartościami parametru BZT charakteryzował się niemodyfikowany chitozan (35,2 i 43,7 mg O₂/dm³), jego dialdehydowa pochodna DCT (25,4 i 28,2 mg O₂/dm³) oraz karboksymetylowana skrobia CMS (29,7 i 36,6 mg O₂/dm³). W przypadku pozostałych badanych związków organicznych (skrobia, DST i CMC) zużycie tlenu było mniejsze zarówno po 7 jak i po 14 dniach inkubacji, ale wciąż znacznie większe w porównaniu z BZT syntetycznego polimeru, Superfloc A150 HMW (wartość tego parametru – 8,5 mg O₂/dm³, różni się tu nieznacznie od BZT surowej wody – 8,2 mg O₂/dm³). Świadczy to o znikomej podatności flokulantu poliakrylamidowego na biodegradację w wodnym środowisku naturalnym.

Można zauważyć znaczący wzrost BZT po 14 dniach inkubacji wszystkich próbek. W przypadku chitozanu i CMS wartość tego parametru była 4-5 razy większa niż dla próbki kontrolnej, wykazującej tylko nieznaczną respirację endogenną (BZT = 4,2 i 8,2 mg O₂/dm³ po 7 i 14 dniach).



Rys. 38. BZT oznaczone w procesie biodegradacji materiałów polimerowych

W przypadku stosowania polimerowych flokulantów istotne znaczenie ma zmniejszenie ich negatywnego wpływu na środowisko. Osady powstające po procesie koagulacji i flokulacji w dużych ilościach (w przypadku SUW w Kutnie jest to nawet 80 ton rocznie), zawierają zanieczyszczenia nieulegające biodegradacji. Dlatego też w kolejnym etapie oznaczono parametr BZT dla osadów poflokulacyjnych. Ponadto określony został wpływ mikroorganizmów zawartych w kompoście i osadzie czynnym pochodzącym z oczyszczalni ścieków na proces dekompozycji powstałych odpadów, co może umożliwić ich bezpieczną utylizację.

Osad czynny używany w procesie biodegradacji stanowi kłaczkowatą zawiesinę wykazującą dużą bioróżnorodność [188]. Ważną rolę pełnią w nim bakterie heterotroficzne, które wytwarzają specyficzne enzymy mogące rozkładać substancje organiczne. Do najczęściej spotykanych w nim organizmów zaliczyć można bakterie: *Pseudomonas*, *Azotobacter*, *Achromobacter*, *Micrococcus*, *Staphylococcus* i *Bacillus*. Ponadto znaleźć można także bakterie spiralne z rodzaju *Spirillum* i *Spirochaeta* oraz mikroorganizmy nitkowate, czy promieniowce (*Actinomycelates*) [189]. Próbkę osadu czynnego pobierane były z Oczyszczalni Ścieków „Centralna” w Toruniu (Toruńskie Wodociągi Sp. z o.o.), a oznaczona dla nich liczebność bakterii heterotroficznych wynosiła $30,7 \times 10^6$ jtk/ml. Dojrzały kompost (pofermentacyjny osad ściekowy)

również pochodził z tego źródła. Ilość bakterii w użytej próbce kompostu wynosiła $2,3 \times 10^6$ jtk/g. Obecność dużej liczby mikroorganizmów o zróżnicowanej taksonomii warunkuje efektywność rozkładu związków polimerowych.

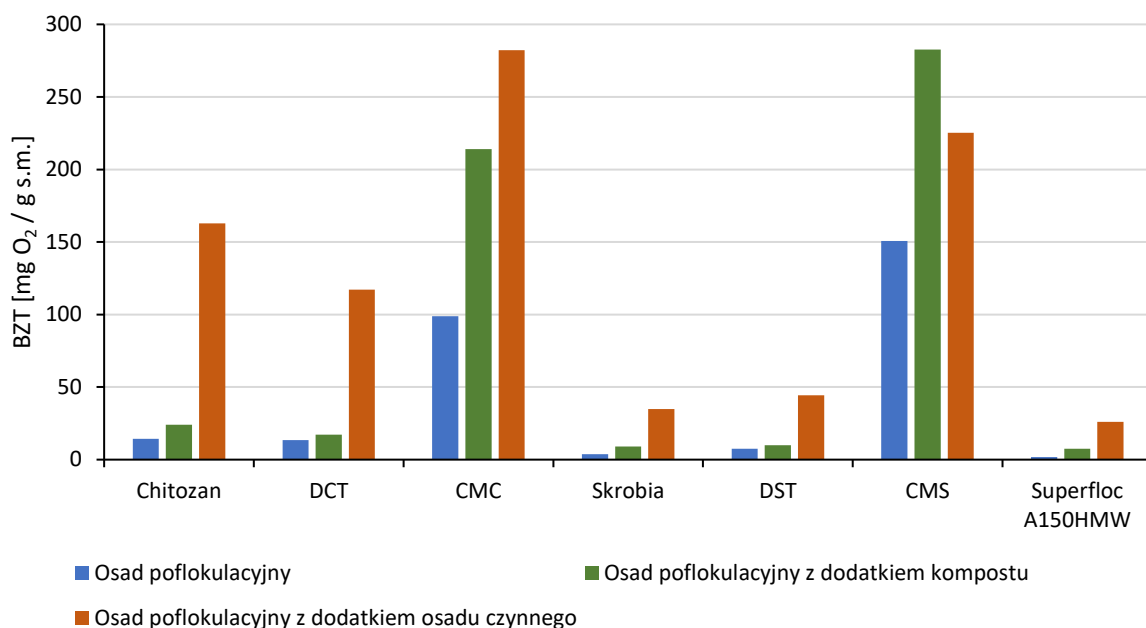
Na początku zmierzone zostało zużycie tlenu dla surowych osadów poflokulacyjnych (tj. bez dodatku materiałów wzbogacających układ w mikroorganizmy). W kolejnym etapie do próbek dodawano odpowiednie ilości kompostu i osadu czynnego, w celu przybliżenia rzeczywistych warunków utylizacji odpadów. Podobnie jak dla samych materiałów polimerowych proces prowadzono 14 dni w temperaturze 20°C. Otrzymane w ten sposób dane, wyrażone w miligramach zużytego tlenu na gram suchej masy, zostały zestawione w poniższej tabeli (Tab. 16).

Tab. 16. Wartości BZT badanych próbek osadu poflokulacyjnego (wyjściowego oraz z dodatkiem kompostu lub osadu czynnego) po 7 i 14 dniach inkubacji

Flokulant	Zużycie tlenu [mg O ₂ /g s.m.]					
	Osad poflokulacyjny		Osad poflokulacyjny z dodatkiem kompostu		Osad poflokulacyjny z dodatkiem osadu czynnego	
	7 dni	14 dni	7 dni	14 dni	7 dni	14 dni
Chitozan	11,21	14,36	13,92	23,97	103,69	162,94
DCT	9,62	13,45	10,27	17,27	49,62	117,25
CMC	55,83	98,90	93,89	214,12	169,24	282,19
Skrobia	1,84	3,66	3,70	9,16	19,34	34,79
DST	4,92	7,40	6,24	9,86	31,17	44,34
CMS	83,72	150,75	165,19	282,67	123,46	225,27
Superfloc A150HMW	0,00	1,85	5,86	7,41	19,78	25,98

Podobnie, jak dla surowych materiałów polimerowych, BZT oznaczone dla osadu z syntetycznym flokulantem (Superfloc A150HMW) miało najmniejszą wartość – zaledwie 1,85 mg O₂/g s.m. po 14 dniach inkubacji, a wielokrotnie większą – dla osadów z flokulantami biopolimerowymi. Ponadto zauważyć można wyraźny wzrost zużycia tlenu wywołany obecnością mikroorganizmów z osadu czynnego i kompostu, który osiąga największe wartości dla osadów powstałych po zastosowaniu karboksymetylowych pochodnych polisacharydowych (CMC, CMS).

Pozostałości CMC w zdecydowanie większym stopniu ulegały biodegradacji w osadzie czynnym, natomiast CMS w kompoście (Rys. 39). Wynika to z aktywności metabolicznej specyficznych szczepów bakterii i grzybów, biorących udział w degradacji polisacharydów. W przypadku chitozanu i jego pochodnych będą to obecne w osadzie czynnym bakterie chitynolityczne oraz występujące w środowisku wodnym bakterie heterotroficzne, jak niektóre szczepy z rodzaju *Streptomyces* i *Actinobacter* [190–194], *Enterobacter*, czy *Serratia*. Te mikroorganizmy wydzielają zewnątrzkomórkowe enzymy, chitynazy, katalizujące hydrolityczną depolimeryzację związków chitynowych. Natomiast w przypadku osadu otrzymanego po użyciu CMS zużycie tlenu miało najwyższą wartość (282,67 mg O₂/g s.m.) w obecności mikroorganizmów z kompostu. W biodegradacji CMS biorą udział izolowane często w tego typu kompostowanym osadzie pościekowym bakterie z rodzaju *Bacillus*, czy grzyby z rodzaju *Aspergillus* [195] wydzielające enzymy amylolityczne, m.in. α -amylazę i glikoamylazę hydrolizujące wiązania glikozydowe w skrobi [187,196].



Rys. 39. BZT oznaczone w procesie biodegradacji osadów poflokulacyjnych

Jednak biodegradacja osadów ze skrobi i jej dialdehydowej pochodnej, mierzona parametrem BZT, jest najmniej wydajna spośród pozostałych biopolimerów. Jest to niezgodne z doniesieniami literaturowymi [197], w których skrobia i jej pochodne określane są jako związki łatwo przyswajalne przez mikroorganizmy. Otrzymane wyniki wskazują na mniejszą biodostępność związków organicznych: ST i DST, które mogą ulegać biodegradacji. Jest to prawdopodobnie spowodowane słabszym wiązaniem się tych polimerów do powierzchni agregatów powstających podczas flokulacji, co przekłada się na ich zmniejszoną zawartość w osadzie poflokulacyjnym. Dodatkowym czynnikiem może być także toksyczny wpływ DST na mikroorganizmy wynikający z obecności reaktywnych grup aldehydowych [14]. W przypadku DCT, ich ilość uległa zmniejszeniu w wyniku tworzenia związków iminowych, co tłumaczy wzrost zużycia tlenu dla badanej próbki z dodatkiem osadu czynnego, a zatem wydajniejszą biodegradację.

5 Dyskusja podsumowująca

W Stacji Uzdatniania Wody w Kutnie wykorzystywana jest technologia oczyszczania i zawracania do układu wody popłucznej pozostającej po filtracji. Ma ona niewątpliwie znaczenie proekologiczne, minimalizując straty wody w procesie jej uzdatniania. Metoda ta wykorzystuje zjawisko koagulacji i flokulacji, w której stosowane są syntetyczne flokulanty poliakrylamidowe. Niesie to jednak ryzyko pojawienia się śladów monomeru (akrylamidu) wykazującego właściwości neurotoksyczne i kancerogenne mogących przedostać się do oczyszczanej wody i osadów poflokulacyjnych. Stwarza to potrzebę poszukiwania bezpieczniejszej, nietoksycznej alternatywy, którą stanowią flokulanty na bazie biopolimerów takich, jak chitozan, skrobia i ich pochodne. Wdrożenie takiego rozwiązania wpisuje się w strategię Czystszej Produkcji, polegającej na podejmowaniu działań zmierzających do zwiększenia efektywności procesów oraz redukcji ryzyka dla ludzi i środowiska (wg definicji: Kulig, A; czystsza produkcja; <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/czystsza-produkcja;3890052.html> [dostęp 16.03.2024]).

We wstępnych badaniach porównawczych określony został stopień zmniejszenia stężenia żelaza i mętności w wodzie popłucznej po procesie flokulacji z zastosowaniem wybranych komercyjnych flokulantów. Spośród testowanych związków najwyższą efektywność flokulacyjną osiągnął anionowy poliakrylamid o nazwie handlowej Superfloc A150HMW. W optymalnej dawce – 0,2 mg/L powodował zmniejszenie wartości badanych parametrów o 99%. Otrzymane wyniki sugerują według jakiego mechanizmu działają bioflokulanty polimerowe w procesie flokulacji związków koloidalnych obecnych w popłuczynach. Za najbardziej prawdopodobne uważane są mechanizmy: adsorpcji umożliwiającej mostkowanie i neutralizacja ładunku. Łańcuchy polimerowe łączą ze sobą kolejne cząstki zanieczyszczeń w wyniku działania sił van der Waalsa, tworzenia wiązań wodorowych czy reakcji z grupami funkcyjnymi. Obecne w poliakrylamidzie grupy karboksylowe ulegają dysocjacji do jonów karboksylanowych COO^- , co umożliwia neutralizację dodatniego potencjału na powierzchni powstających agregatów.

Prowadzi to do konkluzji, że w przypadku anionowego poliakrylamidu współistniały dwa mechanizmy flokulacji – polimer adsorbując się na powierzchni cząstek zanieczyszczeń powodował zmniejszenie odpychającego oddziaływania sił elektrostatycznych, poprzez neutralizację ładunku i tworzył wiązania mostkujące, co umożliwiło powstawanie stabilnych flokuł ulegających sedymentacji.

Analiza danych uzyskanych we wstępnych badaniach oraz studia literaturowe, pozwoliły zaprojektować strukturę nowych bioflokulantów na bazie polisacharydów i zaplanować ich syntezę. Zaproponowany w pracy sposób chemicznej modyfikacji skrobi i chitozanu umożliwił otrzymanie związków o stosunkowo dużym stopniu podstawienia, ponad 44% w DCT i niemal 50% w CMC oraz blisko 40% w DST i CMS. Dzięki zastosowaniu technik spektroskopowych FTIR i ^{13}C -NMR oraz analizy elementarnej potwierdzona została ich struktura chemiczna. Zaletą przeprowadzonych modyfikacji było uzyskanie biodegradowalnych, biopolimerowych flokulantów charakteryzujących się rozpuszczalnością w wodzie. Należy też dodać, że metody otrzymywania (tj. syntezy pochodnych dialdehydowych i karboksymetylowych chitozanu i skrobi) są dobrze poznane i stosunkowo proste, co jest atutem w przypadku zaproponowania ich zastosowań w technologii oczyszczania wody.

Modyfikacja polisacharydów przyczyniła się do zmian morfologicznych oraz właściwości fizykochemicznych wywołanych podstawieniem grup funkcyjnych (COOH, CHO), w tym przede wszystkim zwiększenia reaktywności oraz rozpuszczalności, co pozytywnie wpływa na efektywność flokulacyjną.

Kolejnym etapem charakteryzowania otrzymanych bioflokulantów było wykonanie analizy termograwimetrycznej. Zaobserwowano różnice w przebiegu procesu termicznej degradacji pochodnych polisacharydowych w stosunku do natywnych form tych biopolimerów, co dowodzi ich skutecznej modyfikacji. W początkowej fazie, poniżej temperatury 100°C odparowują lotne związki małowczątkowe (m.in. woda i pozostałości rozpuszczalników organicznych) zaadsorbowane w procesie modyfikacji. Na termogramach DCT i DST pojawiają się dodatkowe piki powyżej tej temperatury (w zakresie ok. 100-300°C). Sugeruje to, że w wyniku selektywnego rozerwania wiązania C2-C3 w pierścieniu

glukopiranozowym, powstają słabiej związane fragmenty cząsteczki, które ulegają oderwaniu w niższych temperaturach. Zauważyć jednak można częściową stabilizację termiczną powstałych struktur zmodyfikowanych biopolimerów w stosunku do ich wyjściowych (natywnych) postaci.

Na podstawie przeprowadzonej analizy FTIR stwierdzono, że charakterystyczne pasmo grup karbonylowych przy 1730 cm^{-1} , ulega osłabieniu w wyniku tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań prowadzących do powstania hemiacetali w DST i grup iminowych w DCT. Powoduje to przesunięcie głównego etapu degradacji w kierunku wyższych temperatur.

Przeprowadzone testy (Jar Test) pozwoliły ocenić efektywność flokulacji, a zatem potencjał aplikacyjny otrzymanych bioflokulantów w procesie oczyszczania wody popłucznej, zawierającej relatywnie duże stężenie (ok. 30 mg/L) związków żelaza.

Poza tym na podstawie oznaczenia stopnia redukcji mętności i stężenia jonów żelaza można określić prawdopodobny mechanizm flokulacji przy zastosowaniu biopolimerowych flokulantów. Najwyższą efektywność wykazywały karboksymetylowe pochodne polisacharydów. Podobnie, jak dla komercyjnego polielektrolitu w przypadku CMS i CMC również można mówić o współdziałaniu dwóch mechanizmów flokulacji – neutralizacji ładunku i adsorpcji umożliwiającej mostkowanie. Wyniki analiz FTIR wskazują, że otrzymane związki były solami sodowymi. Utworzone w wyniku modyfikacji grupy $-\text{COONa}$, w środowisku wodnym ulegają dysocjacji w wyniku czego powstają jony COO^- , zobojętniające przeciwny ładunek obecny na powierzchni cząsteczek koloidalnych. Wywołuje to wzrost przyciągających oddziaływań międzycząsteczkowych umożliwiając adsorpcję flokulantu. Kolejne łańcuchy polimeru tworzyły połączenia mostkujące powstające agregaty, dając większe, bardziej zwarte układy, co ułatwiało ich sedymentację. Dodatkowo CMC i CMS zawierają w swojej strukturze liczne grupy reaktywne $-\text{OH}$ i $-\text{NH}_2$ w przypadku pochodnej chitozanu, zdolne wiązać jony żelaza. W przypadku natywnych form polisacharydów oraz ich dialdehydowych pochodnych dochodzi do powstawania wiązań wodorowych między OH i CHO , a powierzchnią cząstek koloidalnych. Siła tych oddziaływań jest jednak dość słaba, co skutkuje zmniejszeniem efektywności flokulacyjnej tych polimerów. Niemniej uzyskana

redukcja stężenia jonów żelaza (93% dla DCT i 97% dla DST) oraz mętności (odpowiednio 93% i 96%) są tylko nieznacznie niższe od efektywności syntetycznego flokulantu, co pozwala stwierdzić, że wszystkie badane materiały polisacharydowe mogą z powodzeniem znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu wody popłucznej. Jednak z uwagi na brak rozpuszczalności natywnych form polisacharydów, to otrzymane w tej pracy pochodne posiadają lepszy potencjał aplikacyjny z uwagi na możliwość stosowania ich wodnych roztworów w procesie technologicznym.

Dążąc do poprawy bezpieczeństwa stosowania polimerowych flokulantów w uzdatnianiu wody, wykonane zostały również badania biodegradacji otrzymanych związków oraz osadów poflokulacyjnych. W przeprowadzonych testach wszystkie bioflokulanty cechowały się dobrą biodegradowalnością, o czym świadczą duże wartości BZT, szczególnie jeśli porówna się je z wartościami BZT oznaczonymi dla próbek komercyjnego środka Superfloc A150HMW. W przypadku tego flokulantu na bazie poliakrylamidu, BZT było porównywalne z parametrami odpowiadającymi endogennej respiracji, czyli samoutlenianiu własnej masy komórkowej przez mikroorganizmy [198].

Otrzymane bioflokulanty polisacharydowe stosowane w optymalnej dawce, tworzą duże i gęste flokuły, które można w łatwy sposób odseparować w procesie sedymentacji. Wyniki badań wykazują, że poziom redukcji badanych parametrów wody – mętności i stężenia jonów żelaza, przez zaproponowane materiały polisacharydowe, jest zbliżony do najlepszych komercyjnych flokulantów stosowanych aktualnie w uzdatnianiu wody i ścieków.

Proponowane flokulanty – biodegradowalne i nietoksyczne biopolimery, stanowią odpowiedź na rosnącą potrzebę stosowania ekologicznych materiałów i metod oczyszczania wody, a jednocześnie są alternatywą dla aktualnie stosowanych flokulantów poliakrylamidowych. Badania efektywności flokulacyjnej z wykorzystaniem techniki Jar Test stanowiące test pilotażowy, mogą znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu nie tylko wody popłucznej, ale także innych mediów, w tym wody pitnej i ścieków komunalnych.

Poczynione w toku pracy obserwacje wskazują również na aspekt ekonomiczny stosowania biopolimerów. Polisacharydowe flokulanty są niewątpliwie tańszą

alternatywą w stosunku do obecnie stosowanych, ze względu na szeroką dostępność surowców wyjściowych, tj. związków pochodzenia naturalnego, skrobi i chitozanu. Ponadto nieskomplikowany i powtarzalny proces ich modyfikacji czyni je tańszymi i bezpieczniejszymi w produkcji od flokulantów syntetycznych. Poliakrylamid otrzymywany jest w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej, który wymaga stosowania odpowiedniej technologii według ścisłych zasad BHP z uwagi na wyjściowy monomer (akrylamid), który jest neurotoksyną. Ponadto zastosowanie biopolimerów niesie ze sobą korzyści dla środowiska, z uwagi na potwierdzoną biodegradowalność osadów powstających po procesie flokulacji z ich wykorzystaniem.

Otrzymane w wyniku modyfikacji biopolimery o udowodnionej dużej efektywności flokulacyjnej wskazują kierunek kolejnych badań. Dalsze poszukiwanie nowych, bezpiecznych dla środowiska naturalnego materiałów, w celu usprawnienia procesu oczyszczania wody z pewnością przyczyni się do opracowania nowatorskich metod mogących stanowić alternatywę dla aktualnych technologii.

6 Wnioski

1. Stosując nieskomplikowaną metodę modyfikacji, skutecznie zsyntezowano i scharakteryzowano pochodne chitozanu i skrobi: DCT, CMC, DST i CMS, o dużym stopniu podstawienia odpowiednio 44,29%, 49,55%, 39,96% i 39,47%. Materiały te stanowią propozycję innowacyjnych, przyjaznych dla środowiska flokulantów do oczyszczania wody z procesu technologicznego w SUW w Kutnie.
2. Struktura chemiczna otrzymanych biopolimerów została potwierdzona przy użyciu technik spektroskopowych FTIR – ATR, ^{13}C -NMR i analizy elementarnej.
3. Zaletą otrzymanych pochodnych polisacharydowych jest rozpuszczalność w wodzie w stężeniach stosowanych w procesie flokulacji w SUW w Kutnie (w przeciwieństwie do natywnych postaci tych polimerów). Jest to spowodowane obecnością grup CHO i COOH w strukturach makrocząsteczek.
4. Obserwowane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) zmiany w morfologii modyfikowanych biopolimerów mają korzystny wpływ na ich właściwości flokulacyjne.
5. Analiza termogravimetryczna (TG) wykazała częściową stabilizację termiczną spowodowaną modyfikacją chitozanu i skrobi, co związane jest z obecnością wiązań iminowych (w przypadku DCT) i grup karbonylowych umożliwiających sieciowanie termiczne powstałych biopolimerów.
6. Zaproponowany został mechanizm flokulacji z wykorzystaniem otrzymanych bioflokulantów na bazie polisacharydów. Z uwagi na obecność grup funkcyjnych (CHO, COOH, NH_2) w strukturze tych związków, najbardziej prawdopodobne jest mostkowanie wskutek adsorpcji łańcuchów polimerowych na cząstkach zanieczyszczeń.
7. Na podstawie testów flokulacji (Jar Test) i oznaczenia podstawowych parametrów oczyszczanej wody (zmiana mętności i stężenia jonów żelaza) wykazano, że najwyższą efektywnością flokulacyjną cechowały się karboksymetylowe pochodne obu polisacharydów (CMS, CMC). Redukcja stężenia jonów żelaza wynosiła 99%, a zmniejszenie mętności 98%, co

odpowiada wartościom najlepszych handlowych flokulantów syntetycznych. Zatem grupy karboksymetylowe mają dominujący wpływ na proces oczyszczania wody popłucznej.

8. W oparciu o pomiar biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT) z wykorzystaniem aparatury OxiTop® dowiedziono biodegradowalności otrzymanych bioflokulantów oraz osadów poflokulacyjnych powstających po ich zastosowaniu.
9. Udowodniony został potencjał aplikacyjny materiałów biopolimerowych w procesie flokulacji wody popłucznej w SUW w Kutnie. Zaproponowane bioflokulanty mogą stanowić ekologiczną alternatywę dla aktualnie stosowanych w praktyce środków flokujących na bazie syntetycznych polimerów.

7 Streszczenie

Celem badań podjętych w ramach niniejszej pracy doktorskiej była synteza nowych bioflokulantów na bazie wybranych polisacharydów, ich charakterystyka fizykochemiczna oraz określenie skuteczności otrzymanych materiałów w oczyszczaniu wody popłucznej w Stacji Uzdatniania Wody (SUW) w Kutnie. Przedmiotem rozprawy były: chitozan (CT), skrobia kukurydziana (ST) oraz ich dwie pochodne: dialdehydowe (DCT, DST) i karboksymetylowe (CMC, CMS).

Pochodne chitozanu otrzymano w procesie jego chemicznej modyfikacji. CT utleniono jodanem (VII) sodu w roztworze kwasu octowego, otrzymując DCT o stopniu podstawienia grupami aldehydowymi ponad 44%. W przypadku syntezy CMC, po alkalicznej aktywacji chitozanu, do roztworu dodano kwas monochlooctowy (MCA) otrzymując karboksymetylowany chitozan o DS ok. 50%. W podobny sposób otrzymano pochodne skrobi. Stopień podstawienia skrobi dialdehydowej (DST) wynosił $\approx 40\%$, a karboksymetylowej pochodnej (CMS) $\approx 39\%$.

Charakterystyka otrzymanych bioflokulantów z użyciem technik spektroskopowych FTIR i ^{13}C -NMR oraz analizy elementarnej potwierdziła skuteczną modyfikację polisacharydów. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) zbadane zostały także zmiany w morfologii, które miały istotny wpływ na właściwości flokulacyjne otrzymanych biopolimerów. Analiza termogravimetryczna (TG) wykazała ponadto częściową stabilizację termiczną spowodowaną modyfikacją chitozanu i skrobi.

Udowodniony został potencjał aplikacyjny otrzymanych materiałów biopolimerowych w procesie oczyszczania wody popłucznej w Stacji Uzdatniania Wody w Kutnie. Ze względu na dużą zawartość związków żelaza wywołujących podwyższoną mętność oczyszczanej wody jako miarę skuteczności prowadzonego procesu przyjęto redukcję mętności oraz stężenia jonów żelaza. Efektywność flokulacyjna wyznaczona została w serii testów według procedury Jar Test. Najpierw określono optymalną dawkę syntetycznych flokulantów, co pozwoliło zaprojektować drugi etap badań z wykorzystaniem otrzymanych materiałów. Przy zastosowaniu biopolimerów uzyskano ponad 90% redukcję badanych parametrów wody, co

odpowiada wartościom uzyskanym dla handlowych flokulantów. Najwyższą efektywność flokulacyjną osiągnęły karboksymetylowe pochodne chitozanu i skrobi. Te biomateriały (CMS i CMC), użyte w optymalnej dawce 0,2 mg/L, zapewniły skuteczność usuwania jonów żelaza na poziomie ok. 99% oraz redukcję mętności w 98%.

Na podstawie analizy wyników zaproponowany został również mechanizm flokulacji, w którym istotną rolę odgrywały grupy funkcyjne (COOH, OH, NH₂) obecne w strukturze biopolimerów.

Ponadto zbadano biodegradowalność badanych polimerów oraz powstających osadów poflokulacyjnych, przy zastosowaniu aparatury pomiarowej OxiTop®. Wyznaczone wartości BZT podczas rozkładu biologicznego zastosowanych materiałów polisacharydowych potwierdziły ich dużą podatność na biodegradację.

8 Abstract

The aim of the research was to synthesize new bioflocculants based on selected polysaccharides, their physicochemical characteristics and to determine their effectiveness in purifying backwash water at Water Treatment Plant (WTP) in Kutno. Chitosan (CT), corn starch (ST) and their two derivatives: dialdehyde (DCT, DST) and carboxymethyl (CMC, CMS) were the subject of the dissertation.

Chitosan derivatives were obtained in the process of its chemical modification. CT was oxidized with sodium iodate (VII) in acetic acid solution to obtain DCT with a degree of substitution with dialdehyde groups of over 44%. In the case of CMC synthesis, after alkaline activation of chitosan, monochloroacetic acid was added to the solution to obtain carboxymethylated chitosan with a DS of approx. 50%. Starch derivatives were obtained in a similar way. The degree of substitution of dialdehyde starch (DST) was $\approx 40\%$, and that of carboxymethyl derivative (CMS) $\approx 39\%$.

Characterization of the obtained bioflocculants using FTIR and ^{13}C -NMR spectroscopic techniques and elemental analysis confirmed successful modification of polysaccharides. Scanning electron microscopy (SEM) was also used to investigate changes in morphology that had a significant impact on the flocculation properties of the obtained biopolymers. Thermogravimetric (TG) analysis also showed partial thermal stabilization caused by the modification of chitosan and starch.

The application potential of the obtained biopolymer materials in the process of purifying backwash water at Water Treatment Plant in Kutno has been proven. Due to the high content of iron compounds causing increased turbidity of the purified water, the reduction of turbidity and iron ion concentration was adopted as a measure of the effectiveness of the process. Flocculation efficiency was determined in a series of tests according to the Jar Test procedure.

At first, the optimal dose of synthetic flocculants was determined, which allowed to design of the second stage of research using the obtained materials. Applying biopolymers, an over 90 % reduction of the tested water parameters was achieved, which corresponds with the values obtained for commercial flocculants.

The highest flocculation efficacy was achieved by carboxymethyl derivatives of chitosan and starch. These biomaterials (CMS, CMC), used at an optimal dose of 0.2 mg/L, had the iron removal efficiency of approx. 99% and turbidity reduction of 98%.

Based on the analysis of the results, a flocculation mechanism was also proposed, in which the functional groups (COOH, OH, NH₂) present in the structure of biopolymers played an important role.

Moreover, the biodegradability of the tested polymers and the resulting post flocculation sludge was tested using the OxiTop® measuring equipment. The determined BOD values during biological decomposition of the polysaccharide materials used confirmed their high susceptibility to biodegradation.

9 Literatura

1. Heidrich Zbigniew *Wodociągi i Kanalizacja, Część I Wodociągi*; 7th ed.; WSiP Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne: Warszawa, 2008; Vol. 1;
2. Salehizadeh, H.; Yan, N.; Farnood, R. Recent Advances in Polysaccharide Bio-Based Flocculants. *Biotechnol Adv* 2018, 36.
3. Smith, P.G.; Scott, J.S. *Dictionary of Water and Waste Management*; 2nd ed.; Elsevier Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2005;
4. Shaikh, S.M.R.; Nasser, M.S.; Hussein, I.; Benamor, A.; Onaizi, S.A.; Qiblawey, H. Influence of Polyelectrolytes and Other Polymer Complexes on the Flocculation and Rheological Behaviors of Clay Minerals: A Comprehensive Review. *Sep Purif Technol* 2017, 187, 137–161, doi:10.1016/j.seppur.2017.06.050.
5. Maćkiewicz, J. *Flokulacja w Procesach Koagulacji i Filtracji Wód*; Państwowe Wydawnictwo Naukowe: Warszawa, 1987;
6. Kowal, A.L.; Świdorska-Bróź, M.; Wolska, M. *Oczyszczanie Wody. Tom 2. Procesy Jednostkowe Oczyszczania Wody*; 2022;
7. Aydin, M.E.; Lazarova, Z.; Tor, A.; Ozcan, S. Coagulation, Flocculation and Chemical Precipitation. In *Best Practice Guide on Metals Removal from Drinking Water by Treatment*; Ersoz, M., Barrott, L., Eds.; IWA Publishing: London, UK, 2012; pp. 29–36.
8. Nawrocki, J. *Uzdatnianie Wody. Procesy Fizyczne, Chemiczne i Biologiczne*; 2nd ed.; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2010; Vol. Część 1;
9. Maćczak, P.; Kaczmarek, H.; Ziegler-Borowska, M. Recent Achievements in Polymer Bio-Based Flocculants for Water Treatment. *Materials* 2020, 13.
10. Faust, S.D.; Aly, O.M. *Chemistry of Water Treatment*; Lewis Publ.: New York, 1999;
11. Derjaguin, B.; Landau, L. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions

- of Electrolytes. *Prog Surf Sci* **1993**, *43*, 30–59, doi:10.1016/0079-6816(93)90013-L.
12. Verwey, E.J.W. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1947**, *51*, 631–636, doi:10.1021/J150453A001/ASSET/J150453A001.FP.PNG_V03.
 13. Hermanowicz, W. *Chemia Sanitarna*; Wydawnictwo “Arkady”: Warszawa, 1984;
 14. Maćczak, P.; Kaczmarek, H.; Ziegler-Borowska, M.; Węgrzynowska-Drzymalska, K.; Burkowska-But, A. The Use of Chitosan and Starch-Based Flocculants for Filter Backwash Water Treatment. *Materials* **2022**, *15*, doi:10.3390/ma15031056.
 15. Wilts, E.M.; Herzberger, J.; Long, T.E. Addressing Water Scarcity: Cationic Polyelectrolytes in Water Treatment and Purification. *Polym Int* **2018**, *67*, 799–814, doi:10.1002/PI.5569.
 16. Virk-Baker, M.K.; Nagy, T.R.; Barnes, S.; Groopman, J. Dietary Acrylamide and Human Cancer: A Systematic Review of Literature. *Nutr Cancer* **2014**, *66*, 774–790, doi:10.1080/01635581.2014.916323.
 17. Maćczak, P.; Kaczmarek, H.; Ziegler-Borowska, M. Application of Chitosan and Its Derivatives as Bioflocculants for Iron and Turbidity Removal from Filter Backwash Water. *Water (Switzerland)* **2023**, *15*, doi:10.3390/w15162913.
 18. Sharma, B.R.; Dhuldhoya, N.C.; Merchant, U.C. Flocculants - An Ecofriendly Approach. *J Polym Environ* **2006**, *14*, 195–202, doi:10.1007/S10924-006-0011-X/METRICS.
 19. Kołaczkowski, S.; Kostrzewa, E.; Matysiak, A. *Zastosowanie Flokulantów w Koagulacji Wody*; Zakład Informacji Naukowo-Technicznej i Ekonomicznej IGK: Warszawa, 1967;
 20. Ziółkowska, D.; Shyichuk, A. Flocculation Abilities of Industrial Cationic Starches. *Polimery* **2011**, *56*, 244–246.

21. Ziółkowska, D.; Shyichuk, A.; Cysewski, P.; Organisciak, A. Flokulacyjna Efektywność Kationowej Skrobi Ziemniaczanej w Obecności Koagulantów. *Chemik* **2011**, *65*, 309–314.
22. Mishra, S.; Mukul, A.; Sen, G.; Jha, U. Microwave Assisted Synthesis of Polyacrylamide Grafted Starch (St-g-PAM) and Its Applicability as Flocculant for Water Treatment. *Int J Biol Macromol* **2011**, *48*, 106–111, doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2010.10.004.
23. Kolya, H.; Tripathy, T. Hydroxyethyl Starch-g-Poly-(N,N-Dimethylacrylamide-Co-Acrylic Acid): An Efficient Dye Removing Agent. *Eur Polym J* **2013**, *49*, 4265–4275, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2013.10.012.
24. Huang, M.; Liu, Z.; Li, A.; Yang, H. Dual Functionality of a Graft Starch Flocculant: Flocculation and Antibacterial Performance. *J Environ Manage* **2017**, *196*, doi:10.1016/j.jenvman.2017.02.078.
25. You, Y.; Yang, L.; Sun, X.; Chen, H.; Wang, H.; Wang, N.; Li, S. Synthesized Cationic Starch Grafted Tannin as a Novel Flocculant for Efficient Microalgae Harvesting. *J Clean Prod* **2022**, *344*, doi:10.1016/j.jclepro.2022.131042.
26. Li, H.; Cai, T.; Yuan, B.; Li, R.; Yang, H.; Li, A. Flocculation of Both Kaolin and Hematite Suspensions Using the Starch-Based Flocculants and Their Floc Properties. *Ind Eng Chem Res* **2014**, *54*, 59–67, doi:10.1021/IE503606Y.
27. Lewandowicz, G.; Fornal, J.; Walkowski, A. Effect of Microwave Radiation on Physico-Chemical Properties and Structure of Potato and Tapioca Starches. *Carbohydr Polym* **1997**, *34*, doi:10.1016/s0144-8617(97)00091-x.
28. Pałasińska, M.; Fortuna, T.; Juszczak, L.; Fornal, J. Change in Some Physico-Chemical Properties and Structure of Potato and Tapioca Starches. *Pol J Food Nutr Sci* **2000**, *9*, 17–22.
29. Lewicka, K.; Siemion, P.; Kurcok, P. Chemical Modifications of Starch: Microwave Effect. *Int J Polym Sci* **2015**, *2015*.
30. Nemțanu, M.R.; Brașoveanu, M.; Pincu, E.; Meltzer, V. Water-Soluble Starch-Based Copolymers Synthesized by Electron Beam Irradiation: Physicochemical

and Functional Characterization. *Materials* **2022**, *15*, doi:10.3390/ma15031061.

31. Mohd Amin, M.F.; Mat Rasat, M.S.; Ahmad, M.I.; Aftar Ali, N.S.; Muda, K.; Zaidi, N.S.; Ismail, S.; Mohamad Shahimin, M.F.; Mohd Amin, M.A.; Salam, M.A. Potential of Oil Palm Trunk Starch as Flocculant for Contaminant of Emerging Compound Removal. In Proceedings of the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science; 2021; Vol. 842.
32. Bahrami, A.; Danesh, A.; Kazemi, F.; Ghorbani, Y.; Abdollahi, M. The Evaluation of Starch-Based Flocculant on the Thickener Operation in the Molybdenum Processing Plant and Competency of Molybdenite Flotation. *Min Metall Explor* **2022**, *39*, doi:10.1007/s42461-022-00578-0.
33. Kang, S.; Liu, W.; Wang, Y.; Wang, Y.; Wu, S.; Chen, S.; Yan, B.; Lan, X. Starch-Derived Flocculant with Hyperbranched Brush Architecture for Effectively Flocculating Organic Dyes, Heavy Metals and Antibiotics. *J Taiwan Inst Chem Eng* **2022**, *135*, doi:10.1016/j.jtice.2022.104383.
34. Klimaviciute, R.; Sableviciene, D.; Bendoraitiene, J.; Zemaitaitis, A. Kaolin Dispersion Destabilization with Microparticles of Cationic Starches. *Desalination Water Treat* **2010**, *20*, 243–252, doi:10.5004/DWT.2010.1547.
35. Kolya, H.; Tripathy, T. Preparation, Investigation of Metal Ion Removal and Flocculation Performances of Grafted Hydroxyethyl Starch. *Int J Biol Macromol* **2013**, *62*, 557–564, doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2013.09.018.
36. Andradý, A.L.; Torikai, A.; Kobatake, T. Spectral Sensitivity of Chitosan Photodegradation. *J Appl Polym Sci* **1996**, *62*, doi:10.1002/(sici)1097-4628(19961128)62:9<1465::aid-app16>3.3.co;2-8.
37. Rinaudo, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 2006, *31*.
38. Radomski, P.; Piątkowski, M.; Bogdał, D.; Jarosiński, A. Zastosowanie Chitozanu Oraz Jego Modyfikowanych Pochodnych Do Usuwania Śladowych Ilości Metali Ciężkich Ze Ścieków Przemysłowych. *CHEMIK* **2014**, *68*, 39–46.

39. Yang, Z.; Yang, H.; Jiang, Z.; Cai, T.; Li, H.; Li, H.; Li, A.; Cheng, R. Flocculation of Both Anionic and Cationic Dyes in Aqueous Solutions by the Amphoteric Grafting Flocculant Carboxymethyl Chitosan-Graft-Polyacrylamide. *J Hazard Mater* **2013**, *254–255*, 36–45, doi:10.1016/J.JHAZMAT.2013.03.053.
40. Vakili, M.; Deng, S.; Cagnetta, G.; Wang, W.; Meng, P.; Liu, D.; Yu, G. Regeneration of Chitosan-Based Adsorbents Used in Heavy Metal Adsorption: A Review. *Sep Purif Technol* 2019, *224*.
41. Loganathan, P.; Gradzielski, M.; Bustamante, H.; Vigneswaran, S. Progress, Challenges, and Opportunities in Enhancing NOM Flocculation Using Chemically Modified Chitosan: A Review towards Future Development. *Environ Sci (Camb)* 2020, *6*.
42. Mucha, M. *Chitozan Wszechstronny Polimer Ze Źródeł Odnawialnych*; 1st ed.; WNT: Warszawa, 2010;
43. Renault, F.; Sancey, B.; Badot, P.M.; Crini, G. Chitosan for Coagulation/Flocculation Processes - An Eco-Friendly Approach. *Eur Polym J* 2009, *45*.
44. Pontius, F.W. Chitosan as a Drinking Water Treatment Coagulant. *American Journal of Civil Engineering* **2016**, *4*, 205–215.
45. Al-Manhel, A.J.; Al-Hilphy, A.R.S.; Niamah, A.K. Extraction of Chitosan, Characterisation and Its Use for Water Purification. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* **2018**, *17*, 186–190, doi:10.1016/J.JSSAS.2016.04.001.
46. Lou, T.; Wang, X.; Song, G.; Cui, G. Synthesis and Flocculation Performance of a Chitosan-Acrylamide-Fulvic Acid Ternary Copolymer. *Carbohydr Polym* **2017**, *170*, 182–189, doi:10.1016/J.CARBPOL.2017.04.069.
47. Yang, Z.; Shang, Y.; Lu, Y.; Chen, Y.; Huang, X.; Chen, A.; Jiang, Y.; Gu, W.; Qian, X.; Yang, H.; et al. Flocculation Properties of Biodegradable Amphoteric Chitosan-Based Flocculants. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *172*, 287–295, doi:10.1016/J.CEJ.2011.05.106.

48. Musarurwa, H.; Tavengwa, N.T. Application of Carboxymethyl Polysaccharides as Bio-Sorbents for the Sequestration of Heavy Metals in Aquatic Environments. *Carbohydr Polym* 2020, 237.
49. Lv, K.L.; Du, Y.L.; Wang, C.M. Synthesis of Carboxylated Chitosan and Its Adsorption Properties for Cadmium (II), Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions. *Water Science and Technology* **2009**, 60, doi:10.2166/wst.2009.369.
50. Liu, L.; He, A. Preparation of an Enhanced Chitosan Modified Flocculant with Both Chelation Adsorption and Flocculation Effects for Efficient Treatment of Pb²⁺ Heavy Metal Wastewater. *Desalination Water Treat* **2023**, 283, doi:10.5004/dwt.2023.29207.
51. Li, X.; Zhang, X.; Xie, S.; Ge, Y.; Feng, L.; Li, W. Optimized Preparation and Performance Evaluation of a Bifunctional Chitosan-Modified Flocculant. *RSC Adv* **2022**, 12, doi:10.1039/d2ra01727j.
52. Xiao, X.; Yu, Y.; Sun, Y.; Zheng, X.; Chen, A. Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions by Chitosan-Based Magnetic Composite Flocculants. *J Environ Sci (China)* **2021**, 108, doi:10.1016/j.jes.2021.02.014.
53. Wu, H.; Yang, R.; Li, R.; Long, C.; Yang, H.; Li, A. Modeling and Optimization of the Flocculation Processes for Removal of Cationic and Anionic Dyes from Water by an Amphoteric Grafting Chitosan-Based Flocculant Using Response Surface Methodology. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, 22, 13038–13048, doi:10.1007/S11356-015-4547-Y/METRICS.
54. Tran, N.V.N.; Yu, Q.J.; Nguyen, T.P.; Wang, S.L. Coagulation of Chitin Production Wastewater from Shrimp Scraps with By-Product Chitosan and Chemical Coagulants. *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 607 **2020**, 12, 607, doi:10.3390/POLYM12030607.
55. Feng, L.; Li, X.; Lu, W.; Liu, Z.; Xu, C.; Chen, Y.; Zheng, H. Preparation of a Graft Modified Flocculant Based on Chitosan by Ultrasonic Initiation and Its Synergistic Effect with Kaolin for the Improvement of Acid Blue 83 (AB 83)

- Removal. *Int J Biol Macromol* **2020**, *150*, 617–630, doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2020.02.076.
56. Sun, Y.; Chen, A.; Pan, S.Y.; Sun, W.; Zhu, C.; Shah, K.J.; Zheng, H. Novel Chitosan-Based Flocculants for Chromium and Nickel Removal in Wastewater via Integrated Chelation and Flocculation. *J Environ Manage* **2019**, *248*, 109241, doi:10.1016/J.JENVMAN.2019.07.012.
57. Sun, Y.; Ren, M.; Zhu, C.; Xu, Y.; Zheng, H.; Xiao, X.; Wu, H.; Xia, T.; You, Z. UV-Initiated Graft Copolymerization of Cationic Chitosan-Based Flocculants for Treatment of Zinc Phosphate-Contaminated Wastewater. *Ind Eng Chem Res* **2016**, *55*, 10025–10035, doi:10.1021/ACS.IECR.6B02855/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE-2016-02855V_0010.GIF.
58. Okieimen, F.E. Preparation, Characterization, and Properties of Cellulose–Polyacrylamide Graft Copolymers. *J Appl Polym Sci* **2003**, *89*, 913–923, doi:10.1002/APP.12014.
59. Grenda, K.; Gamelas, J.A.F.; Arnold, J.; Cayre, O.J.; Rasteiro, M.G. Evaluation of Anionic and Cationic Pulp-Based Flocculants With Diverse Lignin Contents for Application in Effluent Treatment From the Textile Industry: Flocculation Monitoring. *Front Chem* **2020**, *8*, 511238, doi:10.3389/FCHEM.2020.00005/BIBTEX.
60. Suopajarvi, T.; Liimatainen, H.; Hormi, O.; Niinimäki, J. Coagulation–Flocculation Treatment of Municipal Wastewater Based on Anionized Nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *231*, 59–67, doi:10.1016/J.CEJ.2013.07.010.
61. Suopajarvi, T.; Koivuranta, E.; Liimatainen, H.; Niinimäki, J. Flocculation of Municipal Wastewaters with Anionic Nanocelluloses: Influence of Nanocellulose Characteristics on Floc Morphology and Strength. *J Environ Chem Eng* **2014**, *2*, doi:10.1016/j.jece.2014.08.023.
62. Zhu, H.; Zhang, Y.; Yang, X.; Liu, H.; Zhang, X.; Yao, J. An Eco-Friendly One-Step Synthesis of Dicarboxyl Cellulose for Potential Application in

- Flocculation. *Ind Eng Chem Res* **2015**, *54*, 2825–2829, doi:10.1021/IE503020N/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE-2014-03020N_0005.GIF.
63. Grenda, K.; Arnold, J.; Gamelas, J.A.F.; Rasteiro, M.G. Environmentally Friendly Cellulose-Based Polyelectrolytes in Wastewater Treatment. *Water Science and Technology* **2017**, *76*, 1490–1499, doi:10.2166/WST.2017.299.
 64. Hiroyuki, K. Cationic Flocculants Derived from Native Cellulose: Preparation, Biodegradability, and Removal of Dyes in Aqueous Solution. *Resource-Efficient Technologies* **2017**, doi:10.18799/24056529/2017/1/107.
 65. Liimatainen, H.; Sirviö, J.; Sundman, O.; Visanko, M.; Hormi, O.; Niinimäki, J. Flocculation Performance of a Cationic Biopolymer Derived from a Cellulosic Source in Mild Aqueous Solution. *Bioresour Technol* **2011**, *102*, doi:10.1016/j.biortech.2011.07.099.
 66. Wang, Z.; Huang, W.; Yang, G.; Liu, Y.; Liu, S. Preparation of Cellulose-Base Amphoteric Flocculant and Its Application in the Treatment of Wastewater. *Carbohydr Polym* **2019**, *215*, doi:10.1016/j.carbpol.2019.03.097.
 67. Mahgoub, M.Y.; Gad, A.N.; El-Naggar, A.M.; Dardeer, H.M. Synthesis and Characterization of Promising Economic Biopolymer Composite as a Clarifying Agent for Sugar Industry. *Sugar Tech* **2023**, *25*, doi:10.1007/s12355-022-01238-9.
 68. Das, R.; Ghorai, S.; Pal, S. Flocculation Characteristics of Polyacrylamide Grafted Hydroxypropyl Methyl Cellulose: An Efficient Biodegradable Flocculant. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *229*, 144–152, doi:10.1016/J.CEJ.2013.05.104.
 69. Khiari, R.; Dridi-Dhaouadi, S.; Aguir, C.; Mhenni, M.F. Experimental Evaluation of Eco-Friendly Flocculants Prepared from Date Palm Rachis. *Journal of Environmental Sciences* **2010**, *22*, 1539–1543, doi:10.1016/S1001-0742(09)60286-2.
 70. Lu, Z.; An, X.; Zhang, H.; Liu, L.; Dai, H.; Cao, H.; Lu, B.; Liu, H. Cationic Cellulose Nano-Fibers (CCNF) as Versatile Flocculants of Wood Pulp for High

- Wet Web Performance. *Carbohydr Polym* **2020**, *229*, 115434, doi:10.1016/J.CARBPOL.2019.115434.
71. Jiang, X.; Lou, C.; Hua, F.; Deng, H.; Tian, X. Cellulose Nanocrystals-Based Flocculants for High-Speed and High-Efficiency Decolorization of Colored Effluents. *J Clean Prod* **2020**, *251*, doi:10.1016/j.jclepro.2019.119749.
 72. Kono, H. Cationic Flocculants Derived from Native Cellulose: Preparation, Biodegradability, and Removal of Dyes in Aqueous Solution. *Resource-Efficient Technologies* **2017**, *3*, doi:10.1016/j.reffit.2016.11.015.
 73. Peng, B.; Yao, Z.; Wang, X.; Crombeen, M.; Sweeney, D.G.; Tam, K.C. Cellulose-Based Materials in Wastewater Treatment of Petroleum Industry. *Green Energy and Environment* **2020**, *5*.
 74. Uvarov, E.B.; Chapman, D.R.; Isaacs, A.; Walker, J.A.; Murray, P.; Murray, L. The Penguin Dictionary of Science. *Leonardo* **1975**, *8*, doi:10.2307/1572990.
 75. Tian, Z.; Zhang, L.; Sang, X.; Shi, G.; Ni, C. Preparation and Flocculation Performance Study of a Novel Amphoteric Alginate Flocculant. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2020**, *141*, doi:10.1016/j.jpss.2020.109408.
 76. Oladoja, N.A.; Unuabonah, E.I.; AMUDA, O.S.; Kolawole, O.M. *Polysaccharides as a Green and Sustainable Resources for Water and Wastewater Treatment*; 2017;
 77. Simpson, N.E.; Stabler, C.L.; Simpson, C.P.; Sambanis, A.; Constantinidis, I. The Role of the CaCl₂-Guluronic Acid Interaction on Alginate Encapsulated BTC3 Cells. *Biomaterials* **2004**, *25*, doi:10.1016/j.biomaterials.2003.09.046.
 78. Özacar, M.; Şengil, I.A. The Use of Tannins from Turkish Acorns (Valonia) in Water Treatment as a Coagulant and Coagulant Aid. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* **2002**, *26*.
 79. Özacar, M.; Şengil, I.A. Effectiveness of Tannins Obtained from Valonia as a Coagulant Aid for Dewatering of Sludge. *Water Res* **2000**, *34*, doi:10.1016/S0043-1354(99)00276-6.

80. He, W.; Zhang, Y.; Fatehi, P. Sulfomethylated Kraft Lignin as a Flocculant for Cationic Dye. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2016**, *503*, 19–27, doi:10.1016/J.COLSURFA.2016.05.009.
81. Klapiszewski, Ł.; Szalaty, T.J.; Szatkowski, T.; Jesionowski, T. Lignosulfonate as a Byproduct of Wood Pulp Production: A Potential Precursor for the Preparation of Functional Hybrid Materials. *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA – Chemia* **2016**, *71*, doi:10.17951/aa.2016.71.1.47.
82. Aro, T.; Fatehi, P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. *ChemSusChem* 2017, *10*.
83. Liu, H.; Yang, X.; Liu, X.; Yao, H.; Li, Y. Study on Preparation and Application in Flocculants of Modified Lignin. *Mod Appl Sci* **2011**, *5*, doi:10.5539/mas.v5n1p205.
84. He, K.; Lou, T.; Wang, X.; Zhao, W. Preparation of Lignosulfonate–Acrylamide–Chitosan Ternary Graft Copolymer and Its Flocculation Performance. *Int J Biol Macromol* **2015**, *81*, 1053–1058, doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2015.09.054.
85. Ghorai, S.; Sarkar, A.; Panda, A.B.; Pal, S. Evaluation of the Flocculation Characteristics of Polyacrylamide Grafted Xanthan Gum/Silica Hybrid Nanocomposite. *Ind Eng Chem Res* **2013**, *52*, 9731–9740, doi:10.1021/ie400550m.
86. Mahto, A.; Mishra, S. Guar Gum Grafted Itaconic Acid: A Solution for Different Waste Water Treatment. *J Polym Environ* **2021**, *29*, doi:10.1007/s10924-021-02125-2.
87. Ghimici, L.; Nichifor, M. Dextran Derivatives Application as Flocculants. *Carbohydr Polym* 2018, *190*.
88. Zhao, C.; Zheng, H.; Sun, Y.; Zhang, S.; Liang, J.; Liu, Y.; An, Y. Evaluation of a Novel Dextran-Based Flocculant on Treatment of Dye Wastewater: Effect of Kaolin Particles. *Science of the Total Environment* **2018**, *640–641*, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.05.286.

89. Ghimici, L.; Constantin, M. The Separation of the Pyrethroid Insecticide Fastac 10 EC by Cationic Pullulan Derivatives. *React Funct Polym* **2015**, *95*, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2015.08.001.
90. Ghimici, L.; Constantin, M. Removal of the Commercial Pesticides Novadim Progress, Bordeaux Mixture and Karate Zeon by Pullulan Derivatives Based Flocculants. *J Environ Manage* **2018**, *218*, doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.056.
91. Ghimici, L.; Nafureanu, M.M.; Constantin, M. Cationic Pullulan Derivatives Based Flocculants for Removal of Some Metal Oxides from Simulated Wastewater. *Int J Mol Sci* **2023**, *24*, doi:10.3390/ijms24054383.
92. Yang, K.; Li, Y.; Chen, Y. Removal of Oil and Cr(VI) from Wastewater Using Modified Pectin Flocculants. *Journal of Environmental Engineering* **2014**, *140*, doi:10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000793.
93. Ibarra-Rodríguez, D.; Lizardi-Mendoza, J.; López-Maldonado, E.A.; Oropeza-Guzmán, M.T. Capacity of ‘Nopal’ Pectin as a Dual Coagulant-Flocculant Agent for Heavy Metals Removal. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *323*, doi:10.1016/j.cej.2017.04.087.
94. Ho, Y.C.; Norli, I.; Alkarkhi, A.F.M.; Morad, N. Characterization of Biopolymeric Flocculant (Pectin) and Organic Synthetic Flocculant (PAM): A Comparative Study on Treatment and Optimization in Kaolin Suspension. *Bioresour Technol* **2010**, *101*, doi:10.1016/j.biortech.2009.09.064.
95. Yokoi, H.; Obita, T.; Hirose, J.; Hayashi, S.; Takasaki, Y. Flocculation Properties of Pectin in Various Suspensions. *Bioresour Technol* **2002**, *84*, doi:10.1016/S0960-8524(02)00023-8.
96. Buenaño Bautista, B.B.; Rafael Vera Calle, E.; Aldás Sandoval, M.B. Study of Coagulating/Flocculating Characteristics of Organic Polymers Extracted from Biowaste for Water Treatment. *Ingenieria e Investigacion* **2019**, *39*, doi:10.15446/ing.investig.v39n1.69703.
97. Zhao, X.; Wang, X.; Song, G.; Lou, T. Microwave Assisted Copolymerization of Sodium Alginate and Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride as Flocculant

- for Dye Removal. *Int J Biol Macromol* **2020**, *156*, doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.04.054.
98. Ren, H.; Gao, Z.; Wu, D.; Jiang, J.; Sun, Y.; Luo, C. Efficient Pb(II) Removal Using Sodium Alginate-Carboxymethyl Cellulose Gel Beads: Preparation, Characterization, and Adsorption Mechanism. *Carbohydr Polym* **2016**, *137*, doi:10.1016/j.carbpol.2015.11.002.
99. Tian, Z.; Zhang, L.; Ni, C. Preparation and Flocculation Properties of Modified Alginate Amphiphilic Polymeric Nano-Flocculants. *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, *26*, doi:10.1007/s11356-019-06308-2.
100. Sand, A.; Yadav, M.; Mishra, D.K.; Behari, K. Modification of Alginate by Grafting of N-Vinyl-2-Pyrrolidone and Studies of Physicochemical Properties in Terms of Swelling Capacity, Metal-Ion Uptake and Flocculation. *Carbohydr Polym* **2010**, *80*, doi:10.1016/j.carbpol.2010.01.036.
101. Liu, C.; Gao, B.; Wang, S.; Guo, K.; Shen, X.; Yue, Q.; Xu, X. Synthesis, Characterization and Flocculation Performance of a Novel Sodium Alginate-Based Flocculant. *Carbohydr Polym* **2020**, *248*, doi:10.1016/j.carbpol.2020.116790.
102. Beltrán Heredia, J.; Sánchez Martín, J. Removing Heavy Metals from Polluted Surface Water with a Tannin-Based Flocculant Agent. *J Hazard Mater* **2009**, *165*, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.104.
103. Wang, L.; Liang, W.; Yu, J.; Liang, Z.; Ruan, L.; Zhang, Y. Flocculation of *Microcystis Aeruginosa* Using Modified Larch Tannin. *Environ Sci Technol* **2013**, *47*, doi:10.1021/es400793x.
104. Hasan, A.; Fatehi, P. Flocculation of Kaolin Particles with Cationic Lignin Polymers. *Sci Rep* **2019**, *9*, doi:10.1038/s41598-019-39135-z.
105. Ghorai, S.; Sinhamahapatra, A.; Sarkar, A.; Panda, A.B.; Pal, S. Novel Biodegradable Nanocomposite Based on XG-g-PAM/SiO₂: Application of an Efficient Adsorbent for Pb²⁺ Ions from Aqueous Solution. *Bioresour Technol* **2012**, *119*, doi:10.1016/j.biortech.2012.05.063.

106. Kolya, H.; Tripathy, T.; De, B.R. Flocculation Performance of Grafted Xanthan Gum: A Comprehensive Study. *Journal of Physical Science* **2012**, *16*, 221–234.
107. Zamudio-Pérez, E.; Rojas-Valencia, N.; Chairez, I.; Torres, L.G. Coliforms and Helminth Eggs Removals by Coagulation-Flocculation Treatment Based on Natural Polymers. *J Water Resour Prot* **2013**, *05*, doi:10.4236/jwarp.2013.511108.
108. Nakamura, A.; Ozaki, M.; Murakami, K. Elucidation of the Aggregation Mechanism of Bentonite with Cationic Guar Gum as Flocculant and Application to Filtration. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2020**, *596*, doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124660.
109. Ghimici, L.; Constantin, M. Novel Thermosensitive Flocculating Agent Based on Pullulan. *J Hazard Mater* **2011**, *192*, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.002.
110. Mao, Y.; Millett, R.; Lee, C.S.; Yakubov, G.; Harding, S.E.; Binner, E. Investigating the Influence of Pectin Content and Structure on Its Functionality in Bio-Flocculant Extracted from Okra. *Carbohydr Polym* **2020**, *241*, doi:10.1016/j.carbpol.2020.116414.
111. Rebah, F. Ben; Mnif, W.; Siddeeg, S.M. Microbial Flocculants as an Alternative to Synthetic Polymers for Wastewater Treatment: A Review. *Symmetry (Basel)* **2018**, *10*.
112. Li, H.; Wu, S.; Du, C.; Zhong, Y.; Yang, C. Preparation, Performances, and Mechanisms of Microbial Flocculants for Wastewater Treatment. *Int J Environ Res Public Health* **2020**, *17*.
113. Nwodo, U.U.; Agunbiade, M.O.; Green, E.; Nwamadi, M.; Rumbold, K.; Okoh, A.I. Characterization of an Exopolymeric Flocculant Produced by a Brachybacterium Sp. *Materials* **2013**, *6*, doi:10.3390/ma6041237.
114. Bisht, V.; Lal, B. Exploration of Performance Kinetics and Mechanism of Action of a Potential Novel Bioflocculant BF-VB2 on Clay and Dye Wastewater Flocculation. *Front Microbiol* **2019**, *10*, doi:10.3389/fmicb.2019.01288.

115. Gomaa, E.Z. Production and Characteristics of a Heavy Metals Removing Bioflocculant Produced by *Pseudomonas Aeruginosa*. *Pol J Microbiol* **2012**, *61*, doi:10.33073/pjm-2012-038.
116. Czemińska, M.; Szcześ, A.; Hołysz, L.; Wiater, A.; Jarosz-Wilkolazka, A. Characterisation of Exopolymer R-202 Isolated from *Rhodococcus Rhodochrous* and Its Flocculating Properties. *Eur Polym J* **2017**, *88*, 21–33, doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.01.008.
117. Abdel-aziz, S.M.; Hamed, H.A.; Mouafi, F.E. Acidic Exopolysaccharide Flocculant Produced by the Fungus *Mucor Rouxii* Using Beet-Molasses. *Res Biotechnol* **2012**, *3*.
118. Sajayan, A.; Seghal Kiran, G.; Priyadharshini, S.; Poulouse, N.; Selvin, J. Revealing the Ability of a Novel Polysaccharide Bioflocculant in Bioremediation of Heavy Metals Sensed in a *Vibrio* Bioluminescence Reporter Assay. *Environmental Pollution* **2017**, *228*, doi:10.1016/j.envpol.2017.05.020.
119. Gomaa, E.Z.; El-Meihy, R.M. Bacterial Biosurfactant from *Citrobacter Freundii* MG812314.1 as a Bioremoval Tool of Heavy Metals from Wastewater. *Bull Natl Res Cent* **2019**, *43*, doi:10.1186/s42269-019-0088-8.
120. Salehizadeh, H.; Shojaosadati, S.A. Removal of Metal Ions from Aqueous Solution by Polysaccharide Produced from *Bacillus Firmus*. *Water Res* **2003**, *37*, doi:10.1016/S0043-1354(03)00418-4.
121. Rahman, N.N.N.A.; Shahadat, M.; Omar, F.M.; Chew, A.W.; Kadir, M.O.A. Dry *Trichoderma* Biomass: Biosorption Behavior for the Treatment of Toxic Heavy Metal Ions. *Desalination Water Treat* **2016**, *57*, doi:10.1080/19443994.2015.1057767.
122. Subudhi, S.; Batta, N.; Pathak, M.; Bisht, V.; Devi, A.; Lal, B.; Al khulifah, B. Bioflocculant Production and Biosorption of Zinc and Lead by a Novel Bacterial Species, *Achromobacter* Sp. TERI-IASST N, Isolated from Oil Refinery Waste. *Chemosphere* **2014**, *113*, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.04.050.

123. Tang, W.; Song, L.; Li, D.; Qiao, J.; Zhao, T.; Zhao, H. Production, Characterization, and Flocculation Mechanism of Cation Independent, PH Tolerant, and Thermally Stable Bioflocculant from *Enterobacter* Sp. ETH-2. *PLoS One* **2014**, *9*, doi:10.1371/journal.pone.0114591.
124. Agunbiade, M.; Pohl, C.; Ashafa, O. Bioflocculant Production from *Streptomyces Platensis* and Its Potential for River and Waste Water Treatment. *Brazilian Journal of Microbiology* **2018**, *49*, doi:10.1016/j.bjm.2017.02.013.
125. Xia, X.; Lan, S.; Li, X.; Xie, Y.; Liang, Y.; Yan, P.; Chen, Z.; Xing, Y. Characterization and Coagulation-Flocculation Performance of a Composite Flocculant in High-Turbidity Drinking Water Treatment. *Chemosphere* **2018**, *206*, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.04.159.
126. Zhao, G.; Ma, F.; Wei, L.; Chua, H. Using Rice Straw Fermentation Liquor to Produce Bioflocculants during an Anaerobic Dry Fermentation Process. *Bioresour Technol* **2012**, *113*, doi:10.1016/j.biortech.2011.11.040.
127. Lin, J.; Harichund, C. Industrial Effluent Treatments Using Heavy-Metal Removing Bacterial Bioflocculants. *Water SA* **2011**, *37*.
128. ZHANG, Z. qiang; LIN, B.; XIA, S. qing; WANG, X. jiang; YANG, A. ming Production and Application of a Novel Bioflocculant by Multiple-Microorganism Consortia Using Brewery Wastewater as Carbon Source. *Journal of Environmental Sciences* **2007**, *19*, doi:10.1016/S1001-0742(07)60112-0.
129. Liang, Z.; Han, B.; Liu, H. Optimum Conditions to Treat High-Concentration Microparticle Slime Water with Bioflocculants. *Mining Science and Technology* **2010**, *20*, doi:10.1016/S1674-5264(09)60229-5.
130. Xiong, Y.; Wang, Y.; Yu, Y.; Li, Q.; Wang, H.; Chen, R.; He, N. Production and Characterization of a Novel Bioflocculant from *Bacillus Licheniformis*. *Appl Environ Microbiol* **2010**, *76*, doi:10.1128/AEM.02558-09.
131. Zhang, Z.; Xia, S.; Zhang, J. Enhanced Dewatering of Waste Sludge with Microbial Flocculant TJ-F1 as a Novel Conditioner. *Water Res* **2010**, *44*, doi:10.1016/j.watres.2010.02.033.

132. Guo, J.; Yang, C.; Zeng, G. Treatment of Swine Wastewater Using Chemically Modified Zeolite and Biofloculant from Activated Sludge. *Bioresour Technol* **2013**, *143*, doi:10.1016/j.biortech.2013.06.003.
133. Zhang, C.L.; Cui, Y.N.; Wang, Y. Biofloculants Produced by Gram-Positive Bacillus Xn12 and Streptomyces Xn17 for Swine Wastewater Application. *Chem Biochem Eng Q* **2013**, *27*.
134. Li, J.; Yun, Y.Q.; Xing, L.; Song, L. Novel Biofloculant Produced by Salt-Tolerant, Alkaliphilic Strain Oceanobacillus Polygoni HG6 and Its Application in Tannery Wastewater Treatment. *Biosci Biotechnol Biochem* **2017**, *81*, doi:10.1080/09168451.2016.1274635.
135. Li, N.J.; Lan, Q.; Wu, J.H.; Liu, J.; Zhang, X.H.; Zhang, F.; Yu, H.Q. Soluble Microbial Products from the White-Rot Fungus Phanerochaete Chrysosporium as the Biofloculant for Municipal Wastewater Treatment. *Science of the Total Environment* **2021**, *780*, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146662.
136. Zhao, H.; Liu, H.; Zhou, J. Characterization of a Biofloculant MBF-5 by Klebsiella Pneumoniae and Its Application in Acanthamoeba Cysts Removal. *Bioresour Technol* **2013**, *137*, doi:10.1016/j.biortech.2013.03.079.
137. Ghimici, L.; Nichifor, M. Flocculation Properties of Some Cationic Polysaccharides. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2009**, *48*, doi:10.1080/00222340802561631.
138. Okaiyeto, K.; Nwodo, U.U.; Okoli, S.A.; Mabinya, L. V.; Okoh, A.I. Implications for Public Health Demands Alternatives to Inorganic and Synthetic Flocculants: Biofloculants as Important Candidates. *Microbiologyopen* **2016**, *5*.
139. Teh, C.Y.; Budiman, P.M.; Shak, K.P.Y.; Wu, T.Y. Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Ind Eng Chem Res* **2016**, *55*, 4363–4389, doi:10.1021/ACS.IECR.5B04703/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE-2015-047039_0007.GIF.

140. Rahul, R.; Kumar, S.; Jha, U.; Sen, G. Cationic Inulin: A Plant Based Natural Biopolymer for Algal Biomass Harvesting. *Int J Biol Macromol* **2015**, *72*, doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.09.039.
141. Zhang, C.; Wang, X.; Wang, Y.; Li, Y.; Zhou, D.; Jia, Y. Synergistic Effect and Mechanisms of Compound Bioflocculant and AlCl₃ Salts on Enhancing *Chlorella Regularis* Harvesting. *Appl Microbiol Biotechnol* **2016**, *100*, doi:10.1007/s00253-016-7543-3.
142. Salehizadeh, H.; Yan, N. Recent Advances in Extracellular Biopolymer Flocculants. *Biotechnol Adv* 2014, *32*.
143. More, T.T.; Yadav, J.S.S.; Yan, S.; Tyagi, R.D.; Surampalli, R.Y. Extracellular Polymeric Substances of Bacteria and Their Potential Environmental Applications. *J Environ Manage* 2014, *144*.
144. Dao, V.H.; Cameron, N.R.; Saito, K. Synthesis, Properties and Performance of Organic Polymers Employed in Flocculation Applications. *Polym Chem* **2015**, *7*, 11–25, doi:10.1039/C5PY01572C.
145. Bolto, B.; Gregory, J. Organic Polyelectrolytes in Water Treatment. *Water Res* **2007**, *41*, 2301–2324, doi:10.1016/J.WATRES.2007.03.012.
146. Lemanowicz, M.; Gierczycki, A.; Kuźnik, W. Review of Stimuli-Responsive Polymers Application as Stabilization Agents in Solid-Liquid Dispersion Systems. *Polimery* **2016**, *61*, 92–97, doi:10.14314/POLIMERY.2016.092.
147. Gierczycki, A.; Lemanowicz, M. Wpływ Mechanizmu Agradacji Na Położenie “Okna Flokulacji” w Procesach Spagiryicznych Prowadzonych w Zbiorniku z Mieszadłem Trubiniowym. *Inż. Ap. Chem.* **2010**, *1*, 43–44.
148. López-Maldonado, E.A.; Oropeza-Guzman, M.T.; Jurado-Baizaval, J.L.; Ochoa-Terán, A. Coagulation-Flocculation Mechanisms in Wastewater Treatment Plants through Zeta Potential Measurements. *J Hazard Mater* **2014**, *279*, doi:10.1016/j.jhazmat.2014.06.025.
149. Maldonado, E.A.L.; Guzmán, M.T.O.; Pina-Luis, G.; Ochoa-Terán, A. Evaluation of the Physicochemical Behavior of Waste Water Treatment

- Polyelectrolytes with Metal Ions. *J Environ Prot (Irvine, Calif)* **2013**, *04*, doi:10.4236/jep.2013.43032.
150. Oyegbile, B.; Ay, P.; Narra, S. Flocculation Kinetics and Hydrodynamic Interactions in Natural and Engineered Flow Systems: A Review. *Environmental Engineering Research* **2016**, *21*, 1–14, doi:10.4491/EER.2015.086.
 151. Duan, J.; Niu, A.; Shi, D.; Wilson, F.; Graham, N.J.D. Factors Affecting the Coagulation of Seawater by Ferric Chloride. *Desalination Water Treat* **2009**, *11*, doi:10.5004/dwt.2009.795.
 152. Yang, R.; Li, H.; Huang, M.; Yang, H.; Li, A. A Review on Chitosan-Based Flocculants and Their Applications in Water Treatment. *Water Res* **2016**, *95*, 59–89, doi:10.1016/J.WATRES.2016.02.068.
 153. New Water Turbidity Measurement Technology - Aug 17 2016 - Vadim Malkov - Environmental Science News Articles - Envirotech Online Available online: <https://www.envirotech-online.com/article/water-wastewater/9/hach-company/new-water-turbidity-measurement-technology/2074> (accessed on 6 October 2023).
 154. Mohammadi, E.; Daraei, H.; Ghanbari, R.; Dehestani Athar, S.; Zandsalimi, Y.; Ziaee, A.; Maleki, A.; Yetilmezsoy, K. Synthesis of Carboxylated Chitosan Modified with Ferromagnetic Nanoparticles for Adsorptive Removal of Fluoride, Nitrate, and Phosphate Anions from Aqueous Solutions. *J Mol Liq* **2019**, *273*, 116–124, doi:10.1016/J.MOLLIQ.2018.10.019.
 155. Shakeel, A.; Safar, Z.; Ibanez, M.; van Paassen, L.; Chassagne, C. Flocculation of Clay Suspensions by Anionic and Cationic Polyelectrolytes: A Systematic Analysis. *Minerals* **2020**, *10*, doi:10.3390/min10110999.
 156. Rasteiro, M.G.; Pinheiro, I.; Garcia, F.A.P.; Ferreira, P.; Hunkeler, D. Using Light Scattering to Screen Polyelectrolytes (PEL) Performance in Flocculation. *Polymers (Basel)* **2011**, *3*, doi:10.3390/polym3020915.
 157. López-Maldonado, E.A.; Oropeza-Guzmán, M.T.; Ochoa-Terán, A. Improving the Efficiency of a Coagulation-Flocculation Wastewater Treatment of the

- Semiconductor Industry through Zeta Potential Measurements. *J Chem* **2014**, *2014*, doi:10.1155/2014/969720.
158. Ordaz-Díaz, L.A.; Valle-Cervantes, S.; Rodríguez-Rosales, J.; Bailón-Salas, A.M.; Palacio, M.M. Del; Torres-Fraga, K.; De la Peña-Arellano, L.A. Zeta Potential as a Tool to Evaluate the Optimum Performance of a Coagulation-Flocculation Process for Wastewater Internal Treatment for Recirculation in the Pulp and Paper Process. *Bioresources* **2017**, *12*, doi:10.15376/biores.12.3.5953-5969.
159. Serrano-Lotina, A.; Portela, R.; Baeza, P.; Alcolea-Rodriguez, V.; Villarroel, M.; Ávila, P. Zeta Potential as a Tool for Functional Materials Development. *Catal Today* **2023**, *423*, doi:10.1016/j.cattod.2022.08.004.
160. Ziegler-Borowska, M.; Wegrzynowska-Drzymalska, K.; Chelminiak-Dudkiewicz, D.; Kowalonek, J.; Kaczmarek, H. Photochemical Reactions in Dialdehyde Starch. *Molecules* **2018**, *23*, doi:10.3390/molecules23123358.
161. Wegrzynowska-Drzymalska, K.; Grebicka, P.; Mlynarczyk, D.T.; Chelminiak-Dudkiewicz, D.; Kaczmarek, H.; Goslinski, T.; Ziegler-Borowska, M. Crosslinking of Chitosan with Dialdehyde Chitosan as a New Approach for Biomedical Applications. *Materials* **2020**, *13*, doi:10.3390/ma13153413.
162. Pant, B.R.; Upadhyaya, J. Effect of Degree of Substitution of Carboxyl Groups on Cross-Linking of Carboxymethyl Starch. *Scientific World* **2022**, *15*, 18–25, doi:10.3126/sw.v15i15.45670.
163. Thanakkasaranee, S.; Jantanasakulwong, K.; Phimolsiripol, Y.; Leksawasdi, N.; Seesuriyachan, P.; Chaiyaso, T.; Jantrawut, P.; Ruksiriwanich, W.; Rose Sommano, S.; Punyodom, W.; et al. High Substitution Synthesis of Carboxymethyl Chitosan for Properties Improvement of Carboxymethyl Chitosan Films Depending on Particle Sizes. *Molecules* **2021**, *26*, 6013, doi:10.3390/molecules26196013.
164. Zane Satterfield, P.E., Nescen.S. Tech Brief - Jar Testing, 2005, Vol. 5.
165. Hach Company *Iron, Total USEPA 1 FerroVer® Method 2 Method 8008 0.02 to 3.00 Mg/L Fe Powder Pillows or AccuVac® Ampuls Table 2 Instrument-*

- Specific Information for AccuVac Ampuls Instrument Adapter Sample Cell*; 2014;
166. Usepa *Method 180.1: Determination of Turbidity by Nephelometry*; 1993;
 167. Xylem Analytics Applikationsbericht BSB 997 230: Respirometrische BSB5-Bestimmung von Häuslichemabwassermitdemoxitop® Control–OderOxiTop®-Messsystem-Weilheim 1998.
 168. Höglund, E. Production of Dialdehyde Cellulose and Periodate Regeneration: Towards Feasible Oxidation Processes.; 2015.
 169. Zeng, H.; Wang, L.; Zhang, D.; Wang, F.; Sharma, V.K.; Wang, C. Amido-Functionalized Carboxymethyl Chitosan/Montmorillonite Composite for Highly Efficient and Cost-Effective Mercury Removal from Aqueous Solution. *J Colloid Interface Sci* **2019**, *554*, doi:10.1016/j.jcis.2019.07.029.
 170. Tao, Y.; Zhang, R.; Yang, W.; Liu, H.; Yang, H.; Zhao, Q. Carboxymethylated Hyperbranched Polysaccharide: Synthesis, Solution Properties, and Fabrication of Hydrogel. *Carbohydr Polym* **2015**, *128*, doi:10.1016/j.carbpol.2015.04.012.
 171. Kaczmarska, K.; Grabowska, B.; Bobrowski, A.; Cukrowicz, S. Effects of Curing Conditions on the Structure of Sodium Carboxymethyl Starch/Mineral Matrix System: FT-IR Investigation. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2018**, *201*, doi:10.1016/j.saa.2018.04.049.
 172. Heinze, T.; Koschella, A. Carboxymethyl Ethers of Cellulose and Starch - A Review. In *Proceedings of the Macromolecular Symposia*; 2005; Vol. 223.
 173. Jin, H.X.; Xu, H.P.; Wang, N.; Yang, L.Y.; Wang, Y.G.; Yu, D.; Ouyang, X.K. Fabrication of Carboxymethylcellulose/Metal-Organic Framework Beads for Removal of Pb(II) from Aqueous Solution. *Materials* **2019**, *12*, doi:10.3390/ma12060942.
 174. Bennamara, A.; Abdelmjid, A.; Berrada, M.; Charhouf, I.; Bennamara, A.; Abourriche, A.; Chenite, A.; Zhu, J.; Berrada, M. Characterization of a Dialdehyde Chitosan Generated by Periodate Oxidation. *Article in International Journal of Sciences: Basic and Applied Research* **2014**, *4531*.

175. Chen, X.G.; Park, H.J. Chemical Characteristics of O-Carboxymethyl Chitosans Related to the Preparation Conditions. *Carbohydr Polym* **2003**, *53*, doi:10.1016/S0144-8617(03)00051-1.
176. Mourya, V.K.; Inamdar, N.N.; Tiwari, A. Carboxymethyl Chitosan and Its Applications. *Adv Mater Lett* 2010, *1*.
177. Chen, X.; Yao, W.; Gao, F.; Zheng, D.; Wang, Q.; Cao, J.; Tan, H.; Zhang, Y. Physicochemical Properties Comparative Analysis of Corn Starch and Cassava Starch, and Comparative Analysis as Adhesive. *J Renew Mater* **2021**, *9*, 979–992, doi:10.32604/jrm.2021.014751.
178. Basilio-Cortés, U.; González-Cruz, L.; Velazquez, G.; Teniente-Martínez, G.; Gómez-Aldapa, C.; Castro-Rosas, J.; Bernardino-Nicanor, A. Effect of Dual Modification on the Spectroscopic, Calorimetric, Viscosimetric and Morphological Characteristics of Corn Starch. *Polymers (Basel)* **2019**, *11*, 333, doi:10.3390/polym11020333.
179. Shujun, W.; Jinglin, Y.; Wenyuan, G.; Jiping, P.; Hongyan, L.; Jiugao, Y. Granule Structural Changes in Native Chinese Yam (*Dioscorea Opposita* Thunb Var. *Anguo*) Starch during Acid Hydrolysis. *Carbohydr Polym* **2007**, *69*, 286–292, doi:10.1016/j.carbpol.2006.10.005.
180. Sun, L.; Du, Y.; Fan, L.; Chen, X.; Yang, J. Preparation, Characterization and Antimicrobial Activity of Quaternized Carboxymethyl Chitosan and Application as Pulp-Cap. *Polymer (Guildf)* **2006**, *47*, doi:10.1016/j.polymer.2006.01.073.
181. Tzaneva, D.; Simitchiev, A.; Petkova, N.; Nenov, V.; Stoyanova, A.; Denev, P. Synthesis of Carboxymethyl Chitosan and Its Rheological Behaviour in Pharmaceutical and Cosmetic Emulsions. *J Appl Pharm Sci* **2017**, *7*, doi:10.7324/JAPS.2017.71010.
182. Abreu, F.R. de; Campana-Filho, S.P. Preparation and Characterization of Carboxymethylchitosan. *Polimeros* **2005**, *15*, 79–83, doi:10.1590/S0104-14282005000200004.

183. Adeyanju, O.; Olademehin, O.P.; Hussaini, Y.; Nwanta, U.C.; Adejoh, A.I.; Plavec, J. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Plectranthus Esculentus Starch. A Potential Disintegrant. *Journal of Pharmaceutical and Applied Chemistry* **2016**, *2*, doi:10.18576/jpac/020309.
184. Cheng, H.N.; Neiss, T.G. Solution NMR Spectroscopy of Food Polysaccharides. *Polymer Reviews* **2012**, *52*, 81–114, doi:10.1080/15583724.2012.668154.
185. Dai, L.; StJohn, H.A.W.; Bi, J.; Zientek, P.; Chatelier, R.C.; Griesser, H.J. Biomedical Coatings by the Covalent Immobilization of Polysaccharides onto Gas-Plasma-Activated Polymer Surfaces. *Surface and Interface Analysis* **2000**, *29*, 46–55, doi:10.1002/(SICI)1096-9918(200001)29:1<46::AID-SIA692>3.0.CO;2-6.
186. Chmielewski, P.; Jezierski, A. *Chemia - Słownik Szkolny*; 1st ed.; Wydawnictwo Europa: Wrocław, 2001;
187. Maciej Serda; Becker, F.G.; Cleary, M.; Team, R.M.; Holtermann, H.; The, D.; Agenda, N.; Science, P.; Sk, S.K.; Hinnebusch, R.; et al. Stosowanie Preparatów Enzymatycznych w Wybranych Gałęziach Przemysłu Spożywczego. *Biblioteka Instytutu Chemii Bioorganicznej PAN* **1999**, *45*, 38–49.
188. Wyrwas, B.; Dymaczewski, Z.; Zgoła-Grześkowiak, A.; Szymański, A.; Frańska, M.; Kruszelnicka, I.; Ginter-Kramarczyk, D.; Cyplik, P.; Ławniczak, Ł.; Chrzanowski, Ł. Biodegradation of Triton X-100 and Its Primary Metabolites by a Bacterial Community Isolated from Activated Sludge. *J Environ Manage* **2013**, *128*, 292–299, doi:10.1016/j.jenvman.2013.05.028.
189. Kocwa-Haluch, R.; Woźniakiewicz, T. Analiza Mikroskopowa Osadu Czynnego i Jej Rola w Kontroli Procesu Technologicznego Oczyszczania Ścieków. *Czasopismo Techniczne. Środowisko* **2011**, *R. 108*, z.
190. Vikman, M.; Itävaara, M.; Poutanen, K. Biodegradation of Starch-Based Materials. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1995**, *32*, doi:10.1080/10601329508010298.

191. Yu, J.; Liu, Q.; Liu, Q.; Liu, X.; Sun, Q.; Yan, J.; Qi, X.; Fan, S. Effect of Liquid Culture Requirements on Antifungal Antibiotic Production by *Streptomyces Rimosus* MY02. *Bioresour Technol* **2008**, *99*, doi:10.1016/j.biortech.2007.03.023.
192. Kawase, T.; Yokokawa, S.; Saito, A.; Fujii, T.; Nikaidou, N.; Miyashita, K.; Watanabe, T. Comparison of Enzymatic and Antifungal Properties between Family 18 and 19 Chitinases from *S. Coelicolor* A3(2). *Biosci Biotechnol Biochem* **2006**, *70*, doi:10.1271/bbb.70.988.
193. Brzezinska, M.S.; Jankiewicz, U.; Walczak, M. Biodegradation of Chitinous Substances and Chitinase Production by the Soil Actinomycete *Streptomyces Rimosus*. *Int Biodeterior Biodegradation* **2013**, *84*, doi:10.1016/j.ibiod.2012.05.038.
194. Saks, E.; Jankiewicz, U. [Chitinolytic Activity of Bacteria]. [Aktywność Chitynolityczna Bakterii.]. *Postepy Biochem* **2010**, *56*.
195. Robledo-Mahón, T.; Calvo, C.; Aranda, E. Enzymatic Potential of Bacteria and Fungi Isolates from the Sewage Sludge Composting Process. *Applied Sciences (Switzerland)* **2020**, *10*, doi:10.3390/app10217763.
196. Pietraszek, P.; Walczak, P. Charakterystyka i Możliwości Zastosowania Bakterii z Rodzaju *Bacillus* Wyizolowanych z Gleby. *Polish Journal of Agronomy* **2014**, *16*.
197. Leja, K.; Lewandowicz, G. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers - A Review. *Pol J Environ Stud* **2010**, *19*.
198. Popena, A.; Kozak, J.; Włodarczyk-Makuła, M. Stabilizacja Tlenowa Osadów Komunalnych i Przemysłowych. *Proceedings of ECOpole* **2019**, *13*.

10 Spis tabel

Tab. 1. Zestawienie przepływu wody w procesie technologicznym na SUW Graniczna w Kutnie.....	10
Tab. 2. Przykłady zastosowania flokulantów na bazie skrobi.....	18
Tab. 3. Przykłady zastosowania flokulantów na bazie chitozanu	21
Tab. 4. Przykłady zastosowania flokulantów na bazie celulozy	24
Tab. 5. Przykłady wybranych związków naturalnych pochodzenia roślinnego o potencjale flokulacyjnym	29
Tab. 6. Przykłady mikroorganizmów produkujących bioflokulanty i ich potencjalne zastosowanie w uzdatnianiu wody	33
Tab. 7. Średnie wartości oznaczonych parametrów próbek wody popłucznej	46
Tab. 8. Zestawienie informacji o wybranych handlowych flokulantach poliakrylamidowych.....	48
Tab. 9. Zestawienie parametrów oznaczonych dla poszczególnych flokulantów syntetycznych.....	57
Tab. 10. Efektywność flokulacyjna syntetycznych flokulantów w optymalnej dawce z dodatkiem koagulantu PAX XL10	60
Tab. 11. Zestawienie wyników analizy elementarnej i stopnia podstawienia badanych bioflokulantów	64
Tab. 12. Zestawienie parametrów wyznaczonych na podstawie analizy TG i DTG dla badanych biopolimerów	77
Tab. 13. Zestawienie parametrów mętności i stężenia jonów żelaza oznaczonych w wodzie popłucznej przy użyciu badanych bioflokulantów	84
Tab. 14. Efektywność flokulacyjna badanych bioflokulantów w optymalnej dawce z dodatkiem koagulantu PAX XL10 (1 mg Al ³⁺ /L)	87
Tab. 15. Oznaczone parametry BZT dla badanych próbek flokulantów po 7 i 14 dniach inkubacji	90
Tab. 16. Wartości BZT badanych próbek osadu poflokulacyjnego (wyjściowego oraz z dodatkiem kompostu lub osadu czynnego) po 7 i 14 dniach inkubacji	93

11 Spis rysunków

Rys. 1. Schemat ilustrujący proces koagulacji i flokulacji [9].....	11
Rys. 2. Osadnik Lamella ze zbiornikiem flokulacji (na podstawie materiałów informacyjnych firmy AWP Nordic products) (źródło internetowe: https://awpnp.pl/lib/z206h7/S1301_Lamella_PL_Web-jc08xusc.pdf)	12
Rys. 3. Struktura chemiczna kationowego poliakrylamidu (a) i anionowego poliakrylamidu (b).....	14
Rys. 4. Struktura chemiczna jednostek skrobi: (a) amyloza, (b) amylopektyna.....	16
Rys. 5. Fragment struktury chemicznej chitozanu	19
Rys. 6. Struktura chemiczna celulozy	22
Rys. 7. Struktura chemiczna kwasu alginowego.....	25
Rys. 8. Struktura chemiczna kwasu taninowego, należącego do klasy tanin.....	26
Rys. 9. Fragment struktury chemicznej ligniny	27
Rys. 10. Struktura chemiczna ksantanu	28
Rys. 11. Fragment struktury chemicznej gumy guar.....	28
Rys. 12. Schemat przedstawiający (a) neutralizację ładunku i (b) mostkowanie cząstek zanieczyszczeń	35
Rys. 13. Model adsorpcji polimeru umożliwiający mostkowanie	38
Rys. 14. Otrzymywanie karboksymetylochitozanu w wyniku działania kwasem monochlorooctowym.....	50
Rys. 15. Otrzymywanie karboksymetylowanej skrobi.....	50
Rys. 16. Flokulator JLT6 VELP Scientifica	53
Rys. 17. Stopień redukcji stężenia jonów żelaza w wodzie popłucznej w zależności od dawki syntetycznego flokulantu.....	58
Rys. 18. Stopień redukcji mętności wody popłucznej w zależności od dawki syntetycznego flokulantu	58
Rys. 19. Równanie reakcji otrzymywania dialdehydowej pochodnej polisacharydu	61
Rys. 20. Fragment struktury chemicznej O-karboksymetylochitozanu	61
Rys. 21. Fragment struktury chemicznej N-karboksymetylochitozanu	62
Rys. 22. Fragment struktury chemicznej N,O-karboksymetylochitozanu	62
Rys. 23. Widma ATR – FTIR chitozanu, DCT i CMC.....	66
Rys. 24. Widma FTIR skrobi kukurydzianej, DST i CMS.....	67

Rys. 25. Tworzenie hemiacetali z udziałem grup aldehydowych	68
Rys. 26. Tworzenie struktur iminowych	69
Rys. 27. Obrazy SEM chitozanu (a), DCT (b) i CMC (c) w różnym powiększeniu	72
Rys. 28. Obrazy SEM dla skrobi (a), DST (b), CMS (c) w różnym powiększeniu ..	73
Rys. 29. Krzywe TG skrobi, DST i CMS.....	74
Rys. 30. Krzywe DTG skrobi, DST i CMS.....	75
Rys. 31. Krzywe TG chitozanu, DCT i CMC	75
Rys. 32. Krzywe DTG chitozanu, DCT i CMC	76
Rys. 33. Widma ¹³ C-NMR chitozanu (a), DCT (b), CMC (c)	80
Rys. 34. Widma ¹³ C-NMR skrobi (a), DST (b), CMS (c).....	82
Rys. 35. Ilustracja procedury Jar Test	83
Rys. 36. Stopień redukcji stężenia jonów żelaza w wodzie popłucznej z udziałem badanych flokulantów	85
Rys. 37. Stopień redukcji mętności w wodzie popłucznej z udziałem badanych flokulantów	86
Rys. 38. BZT oznaczone w procesie biodegradacji materiałów polimerowych	91
Rys. 39. BZT oznaczone w procesie biodegradacji osadów poflokulacyjnych	95