

Elwira TOMCZAK<sup>1</sup> i Dominika SZCZERKOWSKA<sup>1</sup>

## WPLYW MODYFIKACJI CHEMICZNEJ WŁÓKNA KOKOSOWEGO NA ZDOLNOŚĆ SORPCYJNĄ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH

### EFFECT OF COIR CHEMICAL MODIFICATION ON SORPTION OF SELECTED HEAVY METALS

**Abstrakt:** W pracy przedstawiono wyniki badań adsorpcyjnego usuwania jonów metali ciężkich z roztworu wodnego. Separacja Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II) oraz Ni(II) była prowadzona za pomocą roślinnego sorbentu - włókien orzecha kokosowego (zakres stężeń 20÷50 mg/dm<sup>3</sup>). Określono wydajność sorpcyjną dla surowych i modyfikowanych chemicznie włókien kokosowych. Włókna aktywowano 30% roztworem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oraz 5% roztworem NaOH. Największą pojemność sorpcyjną wykazały włókna modyfikowane NaOH, zaś najmniejszą traktowane H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Równowagę procesu adsorpcji dla większości jonów metali osiągnięto po około 5 h. Do opisu równowagi sorpcji badanych jonów przetestowano trzy równania: Redlicha-Petersona, Freundlicha i Langmuira. Analiza parametrów oceny statystycznej potwierdziła, że dla wszystkich przypadków uzyskano dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Otrzymane wyniki badań potwierdzają sorpcyjne właściwości włókna kokosowego w procesie usuwania metali ciężkich z wody oraz jego przydatność jako alternatywnego biosorbentu uzdatniającego wodę.

**Słowa kluczowe:** włókno kokosowe, modyfikacja chemiczna, równowaga sorpcyjna, metale ciężkie

#### Wstęp

Źródła narażenia na metale ciężkie i skażenia środowiska przeważnie dotyczą regionów nastawionych na produkcję oraz przemysł ciężki, w dużej mierze powiązane są z sektorem wydobywczym, metalurgicznym i galwanizatorskim. Metale ciężkie należą do grupy związków o dużej toksyczności i persystencji w środowisku, powodowanej predyspozycją do zmian struktury chemicznej, tj. rodzaju połączeń chemicznych [1]. Geochemiczne powiązania niektórych metali powodują jednoczesne narażenie środowiska na skażenie całą grupą tych pierwiastków, np. rudy cynku często zawierają domieszki ołowiu, miedzi i kadmu [2].

Świat ożywiony stanowi przede wszystkim środowisko wodne, dlatego największe zagrożenie powodują związki o dobrej rozpuszczalności. Z łatwością przechodzą przez mechaniczne zapory, jakimi są np. ściany komórkowe, a migrując, powodują zmiany patologiczne w ich obrębie. Ilość metali, jaka może rozpuścić się w roztworze, uwarunkowana jest od wartości jego odczynu, obecności innych substancji, stężenia anionów czy organicznych i nieorganicznych ligandów chelatujących [3].

Jak podkreśla wielu autorów [4, 5], ciągły wzrost poziomów szkodliwych metali w różnych elementach środowiska stanowi problem globalny. Trudność sprawia określenie ilościowego stopnia narażenia, bowiem aktualnie brak jest danych co do oceny i rozeznania zagrożenia, a wiadomości dotyczące konsekwencji oddziaływania poszczególnych pierwiastków są fragmentaryczne.

<sup>1</sup> Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

Następstwem stosowania kapitałochłonnych metod separacji metali ciężkich jest koncentrowanie współczesnej nauki wokół pozyskiwania dostępnych i odnawialnych materiałów jonowymiennych. Nowoczesne badania podążają w kierunku wykorzystania niekonwencjonalnych ligninocelulozowych produktów i adsorbentów pochodzenia naturalnego. Przykładowe materiały to kolby kukurydzy [6], włókna banana [7], trociny [8] czy chitozan [9].

### **Cel i zakres badań**

Celem opracowania była ocena procesu sorpcji metali ciężkich na włóknistym materiale kokosowym jako alternatywnej metody uzdatniania wody, pozwalającej na unieruchamianie szkodliwych zanieczyszczeń. Badania prowadzono na surowym i modyfikowanym chemicznie sorbencie. Wyniki doświadczalne opisano popularnymi izotermami Langmuira, Freundlicha i Redlicha-Petersona.

### *Sorbent*

Jednym z sorbentów przyjaznych środowisku jest włókno kokosowe, czyli produkt uboczny różnych procesów obróbki owoców palmy kokosowej. Masa włóknista pochodzi z zewnętrznej części otaczającej łupinę owoców palmy kokosowej (*Cocos nucifera*). Palma ta rośnie na całym świecie w regionach tropikalnych, lecz większość wykorzystywanych włókien pochodzi z Indii i Sri Lanki. Uprawa tej rośliny ukierunkowana jest na zaspokojenie potrzeb żywnościowych.

Włókno kokosowe jest higroskopijne i ma dużą odporność na ścieranie, warunki pogodowe oraz słoną wodę. Składa się z wiązki włókien o długości 10÷35 cm i średnicy 12÷25  $\mu\text{m}$ . W skład włókna wchodzi celuloza (ok. 28%), polisacharydy, hemicelulozy (38%) oraz lignina (35%), która odpowiada za odporność i sztywność [10]. Włókna wykazują zdolność do kompleksowania metali oraz adsorpcji w wyniku wymiany jonowej i procesów chemicznych, stanowiąc korzystny ekonomicznie sorbent. Cecha ta zwiększa szansę na wykorzystanie materiałów odpadowych pochodzących z procesów przetwarzania tego roślinnego produktu.

### *Preparatyka sorbentu*

Surowe włókno kokosowe gotowano w temperaturze 90°C i przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia zabrudzeń. Następnie cięto na włókna o długości 3÷5 cm i poddawano odpowiedniej modyfikacji chemicznej:

- K1 - włókna poddawane obróbce termicznej w wodzie w temp. 90°C
- K2 - włókna poddawane obróbce termicznej w wodzie w temp. 90°C + 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
( $t = 3 \text{ h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )
- K3 - włókna poddawane obróbce termicznej w wodzie w temp. 90°C + 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
( $t = 3 \text{ h}$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ )
- K4 - włókna poddawane obróbce termicznej w wodzie w temp. 90°C + 5% NaOH  
( $t = 3 \text{ h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

Uzyskane próbki włókien przemywano wodą destylowaną i suszono do stałej masy.

### Prowadzenie eksperymentu

Przygotowywano 5 serii roztworów wodnych o określonym stężeniu analitów ( $10 \div 50 \text{ mg/dm}^3$ ) o ujednoczonym składzie ( $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ) - Fluka, Niemcy. W przypadku roztworu wieloskładnikowego ilość każdego składnika mieszaniny była taka sama, czyli w roztworze każdy z kationów miał stężenie np.  $50 \text{ mg/dm}^3$ . W stożkowych kolbach Erlenmeyera umieszczono po 5 g próbek i dodawano  $200 \text{ cm}^3$  badanego roztworu ( $\text{pH} = 5$ ). Całość wytrząsano mechanicznie w łaźni wodnej ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) do ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. Stężenie metali ciężkich oznaczono wykorzystując technikę chromatografii jonowej IC (chromatograf jonowy ICS-1000, kolumna IonPac AS5A, Dionex).

### Matematyczny opis równowagi

Znając stężenia początkowe  $C_0$  [ $\text{mg/dm}^3$ ] i chwilowe  $C_t$  [ $\text{mg/dm}^3$ ] w badanych układach, z poniższego równania wyznaczano ilość zaadsorbowanych jonów:

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

gdzie:  $q$  - pojemność sorpcyjna [ $\text{mg/g}$ ],  $C_0$  - stężenie początkowe jonów metali w roztworze [ $\text{mg/dm}^3$ ],  $C_t$  - stężenie metalu po czasie  $t$  [ $\text{mg/dm}^3$ ],  $m$  - masa sorbentu [ $\text{g}$ ],  $V$  - objętość badanego roztworu [ $\text{dm}^3$ ].

Do opisu eksperymentu równowagi wybrano klasyczne równia adsorpcyjne Langmuira, Freundlicha i Redlicha-Petersona.

Równanie izotermi adsorpcji teoretycznie wyprowadził Langmuir w 1916 r. Swoją popularność zawdzięcza względnie prostej formie i satysfakcjonującej zgodności wartości eksperymentalnych z teoretycznymi:

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

gdzie:  $q_e$  - równowagowa ilość zaadsorbowanych jonów [ $\text{mg/g}$ ],  $C_e$  - stężenie równowagowe jonów metalu [ $\text{mg/dm}^3$ ],  $K_L$ ,  $q_m$  - stałe w równaniu Langmuira.

Korzystając z teorii adsorpcji monowarstwowej, równowagę adsorpcji w układzie ciało stałe - ciecz można opisać empirycznym równaniem określanym mianem izotermi Freundlicha:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (3)$$

gdzie:  $K_F$ ,  $n$  - stałe w równaniu Freundlicha.

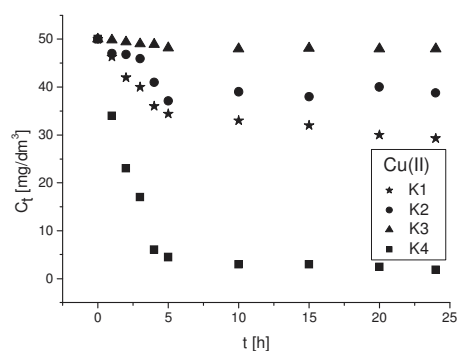
Model Redlicha-Petersona powstał z kompilacji elementów zawartych w równaniach Langmuira i Freundlicha. Powyższe zależności ujęto w postaci równania:

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + B \cdot C_e^a} \quad (4)$$

gdzie:  $K_{RP}$ ,  $B$ ,  $a$  - stałe w równaniu Redlicha-Petersona.

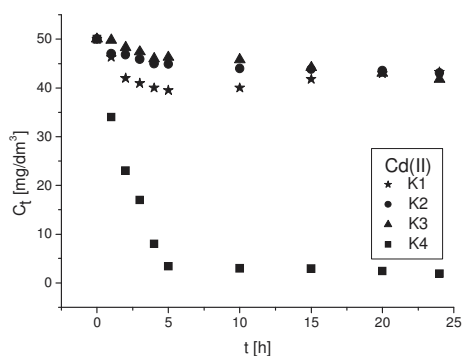
### Omówienie wyników badań

Wyniki eksperymentów i obliczeń pokazano na poniższych rysunkach. Rysunki 1 i 2 przedstawiają profil zmian stężenia przykładowych jonów Cu(II) i Cd(II) względem czasu. W obydwu przypadkach najlepsze wyniki absorpcji metali uzyskano dla próbek modyfikowanych 5% NaOH (K4). Włókna surowe (K1) wykazały niższą pojemność sorpcyjną. W przypadku pozostałych dwóch modyfikacji (K2 i K3) uzyskano mniejsze wartości zaadsorbowanych jonów, nawet w porównaniu z materiałem nieobrabanym. Prawdopodobnie było to skutkiem zbyt agresywnej modyfikacji chemicznej środkiem utleniającym ( $H_2O_2$ ) i działania wysokiej temperatury. Wspomniana tendencja zachowana była również dla jonów Zn(II), Ni(II) i Co(II) w całym zakresie analizowanych stężeń.



Rys. 1. Kinetyka adsorpcji Cu(II) na włóknie kokosowym K1, K2, K3, K4 ( $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ )

Fig. 1. Adsorption kinetics of Cu(II) onto coir K1, K2, K3, K4 ( $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ )

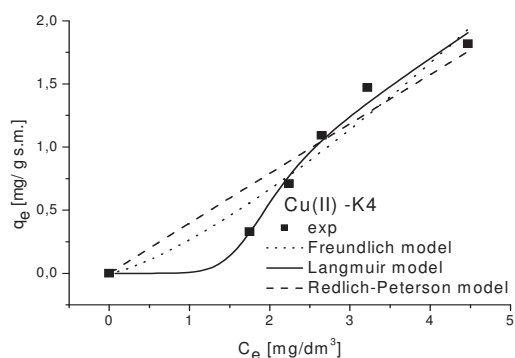


Rys. 2. Kinetyka adsorpcji Cd(II) na włóknie kokosowym K1, K2, K3, K4 ( $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ )

Fig. 2. Adsorption kinetics of Cd(II) onto coir K1, K2, K3, K4 ( $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ )

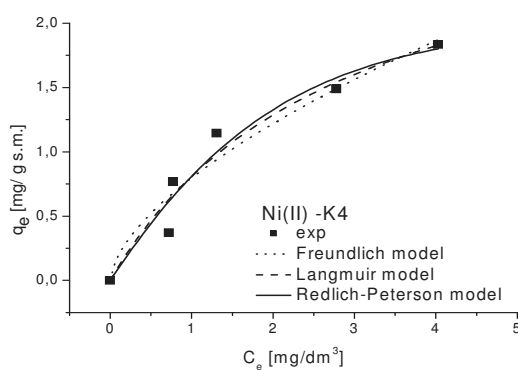
W związku z powyższym dalsze eksperymenty prowadzono dla włókien K1 i K4. Materiał K4 wykazywał porównywalną zdolność adsorpcji dla wszystkich analizowanych metali ( $q_{Cu} = 1,93$  mg/g,  $q_{Ni} = 1,91$  mg/g,  $q_{Zn} = 1,92$  mg/g,  $q_{Co} = 1,89$  mg/g,  $q_{Cd} = 1,93$  mg/g).

Izoterma adsorpcji jest krzywą prezentującą zależność ilości adsorbentu zaadsorbowanego na jednostkę masy adsorbentu w stanie równowagi. W celu skorelowania danych eksperymentalnych wybrano izotermy: Freundlicha, Langmuira i Redlicha-Petersona. Rysunki 3-7 przedstawiają dopasowanie powyższych izoterm sorpcji do wyników badań.



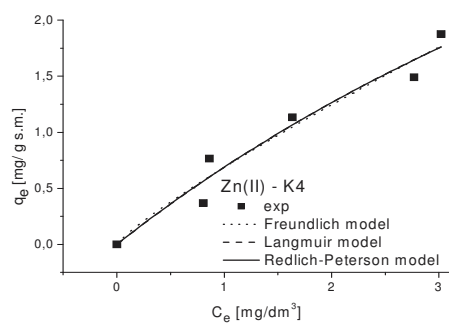
Rys. 3. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Cu(II) na K4

Fig. 3. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Cu(II) sorption onto K4

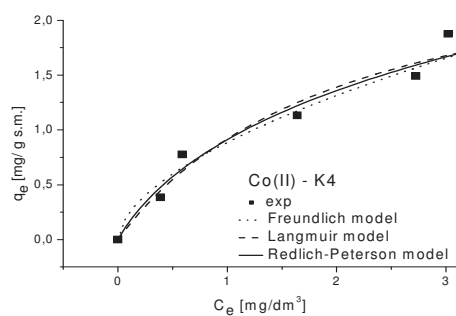


Rys. 4. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Ni(II) na K4

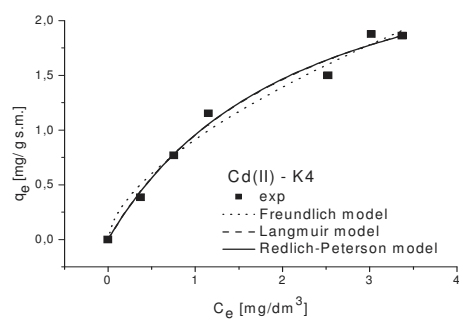
Fig. 4. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Ni(II) sorption onto K4



Rys. 5. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Zn(II) na K4  
 Fig. 5. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Zn(II) sorption onto K4



Rys. 6. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Co(II) na K4  
 Fig. 6. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Co(II) sorption onto K4



Rys. 7. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Cd(II) na K4  
 Fig. 7. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Cd(II) sorption onto K4

Parametry charakterystyczne dla omawianych modeli prezentuje tabela 1. Analizowane modele izoterm sorpcji wykazały korelację na poziomie  $R^2 = 0,912 \div 0,988$ , co świadczy o dobrym dopasowaniu zastosowanych modeli sorpcji do opisu danych doświadczalnych.

Tabela 1

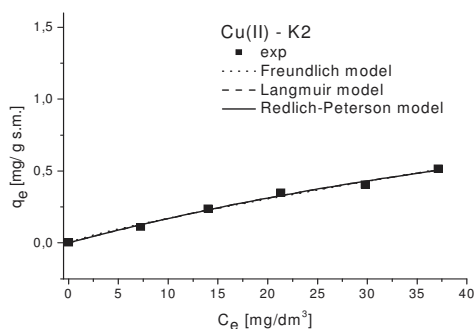
Zestawienie parametrów izoterm sorpcji Freundlicha, Langmuira i Redlicha-Petersona dla adsorpcji metali ciężkich na włóknie kokosowym K4

Table 1

Specification of Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich models of heavy metals ions sorption onto coir K4

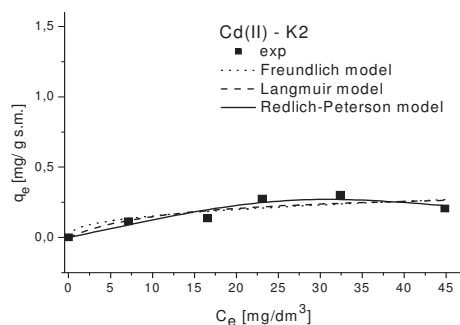
		Cu	Ni	Zn	Co	Cd
Freundlich	$K_F$ [mg/g][dm <sup>3</sup> /mg] <sup>1/n</sup>	0,266	0,796	0,687	0,886	0,914
	$n$	1,323	0,613	0,857	0,568	0,605
	$R^2$	0,944	0,945	0,956	0,969	0,981
Langmuir	$q_m$ [mg/g]	117,6	3,14	7,683	2,857	3,109
	$K_L$ [dm <sup>3</sup> /mg]	0,003	0,347	0,099	0,474	0,444
	$R^2$	0,912	0,955	0,956	0,970	0,986
Redlich-Peterson	$K_{RP}$ [dm <sup>3</sup> /g]	58,06	0,154	0,105	1,032	0,411
	$a$ [dm <sup>3</sup> /mg] <sup>1/n</sup>	-6,78	1,405	0,969	0,743	1,036
	$B$	0,007	6,076	7,288	1,796	3,288
	$R^2$	0,988	0,957	0,956	0,972	0,986

Jak wspomniano, niższe wartości adsorpcji uzyskano na materiale K1. Surowe włókna najlepiej sorbowwały jony miedzi ( $q_{Cu} = 1,38$  mg/g), a najmniejsze powinowactwo odnotowano dla kobaltu ( $q_{Co} = 0,15$  mg/g). Natomiast obróbka chemiczna H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (K2) zdecydowanie obniżyła sorpcję wszystkich jonów, co zobrazowano na rysunkach 8 i 9. Zastosowanie nadtlenu wodoru, jako czynnika modyfikującego, spowodowało znaczne pogorszenie właściwości sorpcyjnych.



Rys. 8. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Cu(II) na K2

Fig. 8. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Cu(II) sorption onto K2



Rys. 9. Izotermy adsorpcji Redlicha-Petersona, Langmuira i Freundlicha dla sorpcji Cd(II) na K2

Fig. 9. Redlich-Peterson, Langmuir and Freundlich isotherms for Cd(II) sorption onto K2

### Wnioski

1. Sprawdzono cztery sposoby modyfikacji włókna kokosowego. Obróbka za pomocą  $H_2O_2$  i NaOH miała wpływ na polepszenie zdolności sorpcyjnych. Jedynie modyfikacja adsorbentu 5% NaOH spowodowała zwiększenie zdolności sorpcyjnych. Zdolność sorpcji jonów metali ciężkich na włóknie K4 była znacznie większa niż dla pozostałych materiałów eksperymentalnych. Najmniejszą zdolność sorpcyjną wykazywały włókna modyfikowane  $H_2O_2$ , dla których sorpcja zachodziła na bardzo niskim poziomie.
2. Wykazano, że włókna kokosowe odpowiednio modyfikowane są skutecznym sorbentem do usuwania metali ciężkich z roztworu wodnego i mogą być alternatywą dla droższych, konwencjonalnych adsorbentów.
3. Pojemność sorpcyjna danego materiału zależy od sposobu jego modyfikacji. Ponadto, można przypuszczać, że na mechanizmy lokowania i przenoszenia adsorbentu może mieć wpływ wieloskładnikowość mieszaniny, tj. konkurencyjność jonów w obsadzeniu miejsc aktywnych.
4. Proponowane modele Langmuira, Freundlicha i Redlicha-Petersona dobrze opisywały dane eksperymentalne w całym zakresie badanych stężeń. Podobne wnioski przedstawiono w pracy [11], dotyczącej innego materiału, zawierającego kompleks ligninocelulozowy - jakim jest łuska gryki.

### Literatura

- [1] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1993.
- [2] Alloway BJ. Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [3] Alloway BJ, Ayres DC. Chemiczne podstawy zanieczyszczeń środowiska. Warszawa: WNT; 1999.
- [4] Siemiński M. Środowiskowe zagrożenia zdrowia. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [5] Manahan SE. Toksykologia środowiska aspekty chemiczne i biochemiczne. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2006.
- [6] Patel JB, Sudhakar P. Adsorption of mercury by powdered corn cobs. EJEAFCh. 2008;7(14):2735-2742.
- [7] Husin NI, Wahab A, Isa N, Boudville R. Sorption equilibrium and kinetics of oil from aqueous solution using banana pseudostem fibers. Int Conf Environ Industrial Innovation. Singapore. 2011;12:177-182.



- [8] Argun ME, Dursun S, Ozdemir C, Karatas M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust. Thermodynamics and kinetics. *J Hazard Mater.* 2007;141:77-85.
- [9] Tomczak E. Sorption equilibrium of heavy metals ions on modified chitosan beads. *Ecol Chem Eng A.* 2008;15(7):693-702.
- [10] <http://www.naturalfibres2009.org/en/fibres/coir.html>
- [11] Tomczak E, Szczerkowska D. Równowaga sorpcyjna jonów metali ciężkich na sorbentach pochodzenia roślinnego. *Inż Aparat Chem.* 2010;(1):115-116.

## EFFECT OF COIR CHEMICAL MODIFICATION ON SORPTION OF SELECTED HEAVY METALS

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

**Abstract:** The paper presents the results of removal of heavy metals ions from aqueous solution by adsorption. Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II) and Ni(II) were adsorbed onto lignocellulosic sorbent, a natural polymer (concentration range: 20÷50 mg/dm<sup>3</sup>). Sorption capacity was determined for raw and chemically modified coir fibres. Fibre samples activated with 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution and 5% NaOH solution were tested. Fibres modified with sodium hydroxide have been found to have the highest sorption capacity. Samples treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> have been found the least effective. The results showed that the time required to reach equilibrium for most of the metal ions was approximately 5 hours. The equilibrium sorption data for test ions were analyzed using three widely applied isotherms: Redlich-Peterson, Freundlich and Langmuir. Analysis of statistical assessment parameters confirmed that obtained a good fit to experimental data for most of cases. The test results have confirmed that coir is an efficient sorbent for the removal of heavy metals ions from water and that it may be used as an alternative biosorbent for the treatment of contaminated water.

**Keywords:** coir, chemical modification, sorption equilibrium, heavy metal ions