

Krzysztof Kuśmierk, Klaudia Olkowicz, Andrzej Świątkowski

## Badania skuteczności adsorpcji 2,4,6-trichlorofenolu z modelowych roztworów wodnych na wybranych trocinach

Ścieki poprzemysłowe oraz intensywne nawożenie dostarczają do środowiska często znaczne ilości niebezpiecznych związków organicznych, które przedostają się następnie do gleby i wód powierzchniowych, a także podziemnych. Obecność tych związków, często silnie toksycznych, wpływa negatywnie na życie biologiczne, w tym na warunki bytowe i zdrowie ludzi, przy czym szczególnie niebezpieczna jest obecność tych związków w wodzie przeznaczonej do spożycia. Z tego względu prowadzone są intensywne działania mające na celu zarówno ograniczenie emisji zanieczyszczeń do środowiska, jak i ich usuwanie bądź degradację. Spośród wielu metod oczyszczania wody, adsorpcja na powierzchni ciał stałych wydaje się być procesem technologicznym najczęściej stosowanym do usuwania rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych [1–5]. Popularność metod adsorpcyjnych wynika z ich dużej skuteczności, prostoty oraz faktu, że w odróżnieniu do równie popularnych metod utleniania, nie powodują powstawania dodatkowych zanieczyszczeń. Jako adsorbenty najczęściej wykorzystywane są węgle aktywne, których właściwości fizykochemiczne (zwłaszcza duża powierzchnia właściwa) powodują, że są one prawie idealnym medium w procesie adsorpcji. Największym problemem związanym ze stosowaniem węgla aktywnych jest konieczność ich regeneracji, co jest kosztowne i niepraktyczne na dużą skalę oraz dodatkowo powoduje powstawanie ścieków [6]. Z tego powodu coraz większym zainteresowaniem – jako możliwa alternatywa dla węgla aktywnych – cieszą się tak zwane tanie sorbenty. Materiały takie powinny być przede wszystkim tanie, dostępne na dużą skalę, nie wymagać regeneracji oraz być łatwe do utylizacji. W praktyce stosuje się różne nieorganiczne i biologiczne materiały naturalne (gliny, chitynę, chitozan, torf, biomasę grzybów i bakterii) oraz materiały odpadowe z działalności rolniczej i przemysłu (łuski ryżu, kora, łupiny orzechów, popiół, osad) [2, 5, 6]. Interesującym materiałem, spełniającym wszelkie kryteria, jakimi powinien charakteryzować się tani adsorbent, wydają się być trociny. Ich skuteczność została potwierdzona między innymi w usuwaniu z wody jonów metali [7–10], barwników [11–14], chloroetanów [15], bisfenolu A [16] czy 4-nitrofenolu [17].

W niniejszej pracy badano przydatność trocin do usuwania z wody 2,4,6-trichlorofenolu (TCP). Wybrane trociny pochodziły z obróbki różnych rodzajów drewna pożywanego z drzew iglastych (sosna) oraz miękkich (olcha) i twardych (dąb, wiśnia) drzew liściastych [18]. Jako związek modelowy wybrano 2,4,6-trichlorofenol, będący przedstawicielem silnie toksycznych chlorofenoli, dość powszechnie spotykanych w środowisku wodnym [19, 20]. TCP był usuwany z wody na węglu aktywnym [21, 22], ale również na kilku innych (taniach) materiałach, takich jak zeolity [23], gliny [24], popiół [25], chitozan [26], torf [27], biomasa grzybów [28] czy skórki owoców [29]. Jednakże adsorpcja zarówno TCP, jak i innych chlorofenoli na trocinach nie została do tej pory zbadana. W celu oceny przydatności trocin jako taniach adsorbentów do usuwania TCP z wody zbadano wpływ masy sorbentu, pH oraz obecności soli w roztworze (siły jonowej) na skuteczność procesu adsorpcji. Zbadano zarówno kinetykę adsorpcji TCP, jak i przebieg adsorpcji TCP w warunkach równowagowych.

### Metody badań

2,4,6-Trichlorofenol (98%) zakupiono w firmie Sigma-Aldrich (St. Louis, USA), natomiast pozostałe odczynniki – kwas chlorowodorowy, kwas octowy, wodorotlenek sodu, chlorek sodu, siarczan(VI) sodu oraz acetonitryl o czystości HPLC – pochodziły z firmy Avantor Performance Materials (Gliwice, Polska). Trociny dębowe, olchowe, wiśniowe i sosnowe pochodziły z lokalnego tartaku. Przed użyciem zostały przesiane do uzyskania jednorodnej frakcji o średnicy od 0,5 mm do 1 mm, przemyte kilkakrotnie wodą destylowaną i następnie wysuszone do stałej masy w piecu próżniowym w temperaturze 120°C.

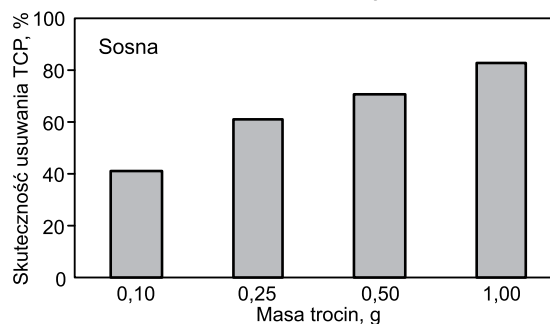
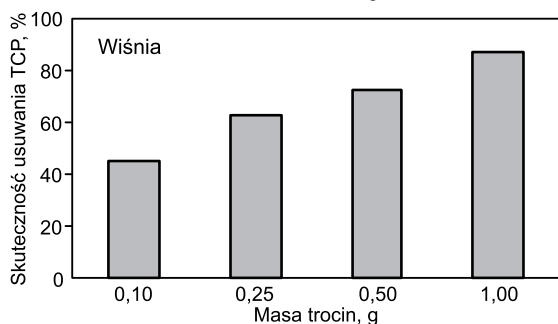
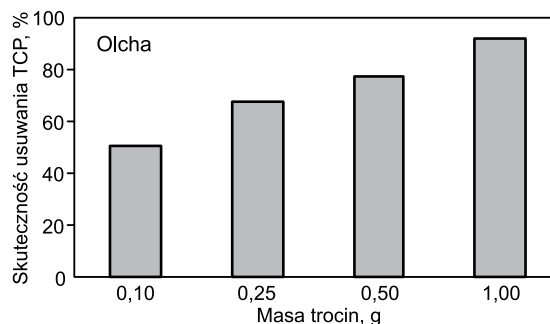
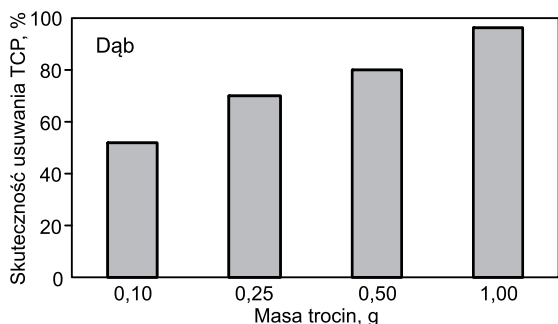
Badania procesu adsorpcji przeprowadzono w kolbach Erlenmeyera, do których wprowadzono 20 cm<sup>3</sup> roztworów TCP o różnym stężeniu oraz odpowiednią masę adsorbentu. Zawartość kolb mieszano na wyrząsarce laboratoryjnej WL-972 (JW Electronic, Warszawa, Polska) ze stałą prędkością 200 obr./min i następnie analizowano ilościowo. Do oznaczeń wykorzystano wysokosprawną chromatografię cieczą z detekcją w nadfiolecie (Shimadzu model LC-20, Kioto, Japonia). Zastosowano następujące warunki chromatograficzne: kolumna chromatograficzna Phenomenex Luna C<sub>18</sub> (150 mm × 2,0 mm, 5 μm), faza ruchoma – 55% acetonitryl, 45% bufor H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>COOH o pH=3,0, prędkość przepływu fazy ruchomej – 0,25 cm<sup>3</sup>/min, analityczna długość fali – λ=280 nm.

## Dyskusja wyników

W pierwszym etapie zbadano wpływ masy adsorbentu na skuteczność adsorpcji 2,4,6-trichlorofenolu. Do kolb zawierających po 20 cm<sup>3</sup> roztworów TCP o stężeniu 0,25 mmol/dm<sup>3</sup> wprowadzono odpowiednio 0,1 g, 0,25 g, 0,5 g i 1,0 g trocin. Roztwory wytrząsano przez 6 h, przesączono i poddano analizie chromatograficznej, której wyniki przedstawiono na rysunku 1. Co zrozumiale, większa ilość adsorbentu powodowała większy ubytek chlorofenolu z roztworu. TCP najlepiej adsorbował się na trocinach dębowych, następnie olchowych, wiśniowych i najgorzej na trocinach sosnowych. W przypadku największej rozpatrywanej ilości adsorbentu (1,0 g) trociny dębowe usunęły 96,5%, olchowe 92,0%, wiśniowe 87,2%, a sosnowe 83,1% TCP. Zastosowane materiały usunęły więc średnio około 90% TCP, którego stężenie początkowe w roztworze wynosiło 0,25 mmol/dm<sup>3</sup>. Ponieważ w dalszych eksperymentach zastosowano również mniejsze stężenia roztworów, za odpowiednią masę adsorbentu uznano 0,5 g.

Kinetykę adsorpcji TCP na trocinach zbadano przy stężeniu początkowym adsorbentu równym 0,25 mmol/dm<sup>3</sup> i stałej masie adsorbentu równej 0,5 g. Ilość TCP, która uległa adsorpcji w czasie t (q<sub>t</sub>) obliczono z zależności:

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



Rys. 1. Wpływ dawki trocin na skuteczność usuwania 2,4,6-trichlorofenolu  
Fig. 1. The effect of sawdust dosage on 2,4,6-trichlorophenol removal efficacy

Tabela 1. Wartości stałych szybkości równań pseudo I i pseudo II rzędu opisujących adsorpcję TCP na trocinach  
Table 1. Pseudo-first and pseudo-second order rate constants describing TCP adsorption on sawdust

Trociny	q <sub>e</sub> * mmol/g	Równanie pseudo I rzędu (2)			Równanie pseudo II rzędu (3)		
		k <sub>1</sub> 1/min	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> ** mmol/g	k <sub>2</sub> g/(mmol·min)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> ** mmol/g
Dąb	0,0080	0,0215	0,8392	0,0063	74,09	0,9998	0,0081
Olcha	0,0078	0,0172	0,9355	0,0023	96,50	0,9999	0,0078
Wiśnia	0,0075	0,0211	0,9055	0,0028	91,30	0,9995	0,0076
Sosna	0,0067	0,0125	0,9131	0,0027	53,41	0,9999	0,0068

\*wartości wyznaczone doświadczalnie

\*\*wartości obliczone odpowiednio z równań (2) lub (3)

w której:

q<sub>t</sub> – ilość TCP zaadsorbowana na trocinach po czasie t, mmol/g

C<sub>0</sub> i C<sub>t</sub> – stężenie początkowe i po czasie t, mmol/dm<sup>3</sup>

V – objętość roztworu, dm<sup>3</sup>

m – masa adsorbentu, g

Wykres zależności q<sub>t</sub>=f(t), obrazujący kinetykę sorpcji TCP na trocinach, przedstawiono na rysunku 2. W każdym przypadku równowaga adsorpcyjna ustalała się po około 30-40 min. Do opisu wyników zastosowano równania kinetyczne pseudo I (2) i pseudo II rzędu (3) w postaci prostej liniowej.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

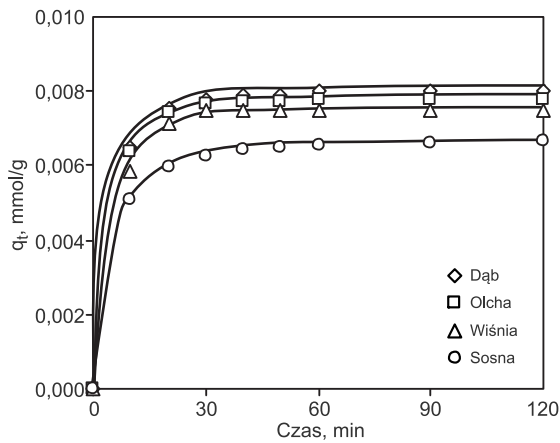
w których:

k<sub>1</sub> – stała szybkości adsorpcji pseudo I rzędu, 1/min

k<sub>2</sub> – stała szybkości adsorpcji pseudo II rzędu, g/(mmol·min)

q<sub>e</sub> i q<sub>t</sub> – ilości TCP, które uległy adsorpcji na trocinach w warunkach równowagowych i po czasie t, mmol/g

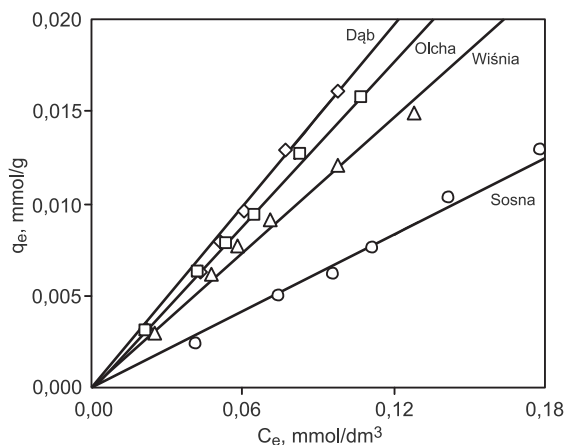
Obliczone wartości stałych szybkości k<sub>1</sub> i k<sub>2</sub>, charakteryzujących kinetykę adsorpcji TCP na trocinach, przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 2. Kinetyka adsorpcji 2,4,6-trichlorofenolu na trocinach  
Fig. 2. Adsorption kinetics of 2,4,6-trichlorophenol on sawdust

Większe wartości współczynnika korelacji ( $R^2 > 0,999$ ) uzyskano w przypadku modelu kinetycznego pseudo II rzędu. Również wartości  $q_e^{**}$  obliczone z równania pseudo II rzędu były bardziej zbliżone do wartości eksperymentalnych ( $q_e^*$ ) niż uzyskanych za pomocą równania pseudo I rzędu. Sugeruje to, że kinetyka adsorpcji TCP na trocinach przebiegała zgodnie z modelem pseudo II rzędu. Wartości  $k_2$  uzyskane w przypadku trocin dębowych, olchowych, wiśniowych i sosnowych wynosiły odpowiednio 74,1 g/(mmol·min), 96,5 g/(mmol·min), 91,3 g/(mmol·min) i 53,4 g/(mmol·min). TCP najszybciej adsorbował się na trocinach olchowych i niewiele gorzej na trocinach wiśniowych. Zdecydowanie najgorszym adsorbentem, i to rozpatrując zarówno szybkość adsorpcji ( $k_2$ ), jak i wartość parametru  $q_e$ , okazały się trociny sosnowe.

Adsorpcję TCP na trocinach w warunkach statycznych (równowagowych) zbadano stosując różne wartości stężenia początkowego adsorbentu w zakresie od 0,1 mmol/dm<sup>3</sup> do 0,5 mmol/dm<sup>3</sup>. Kolby zawierające po 20 cm<sup>3</sup> roztworów TCP oraz po 0,5 g trocin wytrząsano ze stałą prędkością przez 2 h. Stężenie TCP w roztworach analizowano chromatograficznie. Izotermie adsorpcji TCP na trocinach przedstawiono na rysunku 3. Można zauważyć, że TCP najlepiej adsorbował się na trocinach dębowych, następnie olchowych, wiśniowych i najgorzej na trocinach sosnowych. Niemał prostoliniowe izotermie adsorpcji TCP na trocinach, zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez autorów pracy [30], zaliczono do izoterm typu C1. Podobny ich przebieg zaobserwowano w przypadku adsorpcji TCP



Rys. 3. Izotermie adsorpcji 2,4,6-trichlorofenolu na trocinach  
Fig. 3. Adsorption isotherms of 2,4,6-trichlorophenol on sawdust

na torfie [27] oraz skórkach owoców [29]. Do opisu uzyskanych danych eksperymentalnych zastosowano cztery modele matematyczne – równania izoterm Freundlicha, Langmuira, Langmuira-Freundlicha oraz Sipsa [31]. Równania poszczególnych izoterm oraz wyliczone wartości parametrów opisujących adsorpcję TCP na trocinach przedstawiono w tabeli 2.

Biorąc za podstawowe kryterium dopasowania modelu matematycznego do danych eksperymentalnych wartość  $R^2$  można stwierdzić, że sorpcja TCP na trocinach przebiegała zgodnie z równaniem Freundlicha ( $R^2 > 0,99$ ). Niewiele gorsze rezultaty uzyskano za pomocą równania Langmuira-Freundlicha. Analizując wartości  $K_F$  oraz  $q_m$ , a więc parametry charakteryzujące wielkość adsorpcji, badane trociny uszeregowano zgodnie z następującą kolejnością: sosna < wiśnia < olcha < dąb. Trociny dębowe charakteryzowały się więc największą pojemnością adsorpcyjną, natomiast najgorsze właściwości miały trociny sosnowe. Wartość  $K_F$  uzyskana w przypadku trocin dębowych (0,2022) była dwukrotnie większa niż trocin sosnowych (0,0959). Podobną zależność, co najmniej dwukrotnie większą wartość  $q_m$  w przypadku trocin dębu w porównaniu do sosny, zaobserwowano również w przypadku pozostałych równań izoterm – Langmuira, Langmuira-Freundlicha oraz Sipsa.

W celu prawidłowej oceny właściwości adsorpcyjnych trocin konieczne było ich porównanie z innymi adsorbentami, co nie było jednak proste z uwagi na fakt, że dane literaturowe nie są ustandaryzowane, ponieważ autorzy prowadzą badania w różnych warunkach (pH, zakres stężeń, temperatura), stosując różne jednostki (mg lub mmol) oraz różne równania izoterm do opisu przebiegu adsorpcji. Z tego względu trociny zostały porównane wyłącznie z materiałami, które badano w zbliżonych warunkach laboratoryjnych. Wartości stałej Freundlicha ( $K_F$ ) opisującej sorpcję TCP na trocinach wahały się w zakresie 0,09–0,20 (mmol/g)(dm<sup>3</sup>/mmol)<sup>1/n</sup>. W przypadku adsorpcji TCP na chitozanie wartość  $K_F$  wynosiła 0,17 (mmol/g)(dm<sup>3</sup>/mmol)<sup>1/n</sup> [26], na torfie – 0,14 (mmol/g)(dm<sup>3</sup>/mmol)<sup>1/n</sup> [27], a na węglu aktywnym – 1,53 (mmol/g)(dm<sup>3</sup>/mmol)<sup>1/n</sup> [22]. Wyznaczona na podstawie równania Langmuira wartość  $q_m$  w przypadku trocin wynosiła od 0,14 mmol/g do 0,26 mmol/g. Maksymalna pojemność sorpcyjna w odniesieniu do TCP wynosiła 0,62 mmol/g na aktywowanej glinie [24], 2,14 mmol/g na biomacie grzybów *Phanerochaete chrysosporium* [28] oraz 2,22 mmol/g na granulowanym węglu aktywnym [21]. Jak widać, pojemność adsorpcyjna trocin, zwłaszcza w porównaniu do węgla aktywnych, nie jest imponująca. Tak duże różnice wynikają ze znacznych dysproporcji w powierzchni właściwej tych materiałów – w przypadku węgla aktywnych wynosi ona około 1000 m<sup>2</sup>/g [21, 22], natomiast w przypadku trocin mieści się w zakresie 1–2 m<sup>2</sup>/g. Na przykład powierzchnia BET trocin dębowych wynosi 1,1 m<sup>2</sup>/g, natomiast trocin sosnowych – 1,8 m<sup>2</sup>/g [15]. Na tle innych tanich sorbentów trociny wypadają porównywalnie.

Adsorpcja związków organicznych może być również uwarunkowana właściwościami fizykochemicznymi roztworów, np. wartością ich pH czy siły jonowej. W celu sprawdzenia wpływu obecności soli (siły jonowej) zbadano adsorpcję równowagową TCP na trocinach z roztworów siarczanu(VI) sodu o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Obliczone wartości parametrów równania Freundlicha przedstawiono w tabeli 3. W każdym przypadku wartość  $K_F$  uzyskana z użyciem roztworu soli była zdecydowanie większa niż z użyciem wody. Najlepiej było to widać na przykładzie trocin sosnowych, w przypadku których

Tabela 2. Wartości parametrów równań izoterm opisujących adsorpcję TCP na trocinach  
Table 2. Adsorption isotherm parameters describing TCP adsorption on sawdust

Izoterma	Równanie	Parametr, jednostka	Trociny			
			dąb	olcha	wiśnia	sosna
Freundlicha	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F, (\text{mmol/g})(\text{dm}^3/\text{mmol})^{1/n}$	0,2022	0,1519	0,1215	0,0959
		n	0,9201	0,9876	1,0092	0,8640
		R <sup>2</sup>	0,9986	0,9990	0,9983	0,9988
Langmuira	$q_e = \frac{q_{mL} b C_e}{1 + b C_e}$	$q_{mL}, \text{mmol/g}$	0,2613	0,2146	0,1895	0,1392
		$K_L, \text{dm}^3/\text{mmol}$	0,2650	0,1014	0,2601	0,2670
		R <sup>2</sup>	0,9722	0,9773	0,9821	0,9759
Langmuira-Freundlicha	$q_e = \frac{q_{mLF} (K_{LF} C_e)^m}{1 + (K_{LF} C_e)^m}$	$q_{mLF}, \text{mmol/g}$	0,0863	0,0611	0,0321	0,0234
		$K_{LF}, \text{dm}^3/\text{mmol}$	0,2745	1,1359	1,0588	0,3907
		m	1,0930	1,0754	1,4757	1,1720
		R <sup>2</sup>	0,9960	0,9967	0,9966	0,9973
Sipsa	$q_e = \frac{q_{mS} K_S C_e^m}{1 + K_S C_e^m}$	$q_{mS}, \text{mmol/g}$	0,0851	0,0589	0,0338	0,0249
		$K_S, \text{dm}^3/\text{mmol}$	0,2476	1,1721	1,3484	0,3324
		m	1,0932	1,0766	1,2798	1,1721
		R <sup>2</sup>	0,9961	0,9968	0,9964	0,9973

Tabela 3. Wartości parametrów izoterm Freundlicha opisujących adsorpcję TCP na trocinach z wody oraz roztworu siarczanu(VI) sodu (0,1 mol/dm<sup>3</sup>)

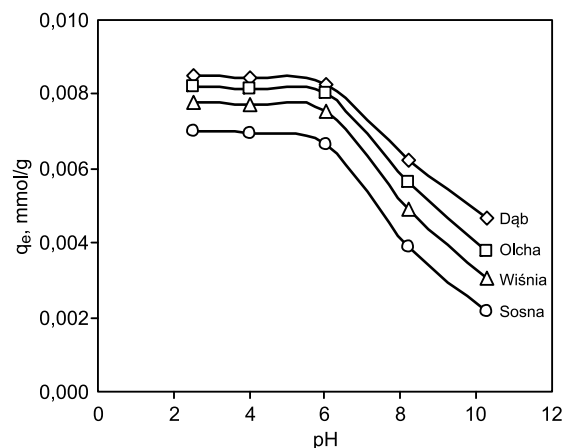
Table 3. Freundlich isotherm parameters describing TCP adsorption on sawdust from water and sodium sulfate (VI) (0.1 mol/dm<sup>3</sup>) solution

Trociny	H <sub>2</sub> O			0,1 mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	$K_F, (\text{mmol/g})(\text{dm}^3/\text{mmol})^{1/n}$	n	R <sup>2</sup>	$K_F, (\text{mmol/g})(\text{dm}^3/\text{mmol})^{1/n}$	n	R <sup>2</sup>
Dąb	0,2022	0,9201	0,9986	0,2361	0,9364	0,9941
Olcha	0,1519	0,9876	0,9990	0,1969	0,9499	0,9939
Wiśnia	0,1215	1,0092	0,9983	0,1341	0,9862	0,9973
Sosna	0,0959	0,8640	0,9988	0,1429	0,8033	0,9927

wartość  $K_F=0,0959 (\text{mmol/g})(\text{dm}^3/\text{mmol})^{1/n}$  po dodaniu soli wzrosła do  $0,1429 (\text{mmol/g})(\text{dm}^3/\text{mmol})^{1/n}$ . Obecność soli w środowisku wodnym może wpływać na adsorpcję na skutek interakcji jonów elektrolitu z adsorbentem w roztworze i na powierzchni adsorbentu jak również poprzez modyfikację ładunku na powierzchni adsorbentu [32]. Te oddziaływania, w zależności od charakteru adsorbentu i adsorbentu, mogą polepszać lub pogarszać adsorpcję. W przypadku trocin obecność soli w roztworze znacznie poprawiła ich zdolności adsorpcyjne. Wzrost pojemności adsorpcyjnej materiału wraz ze wzrostem siły jonowej roztworu był obserwowany między innymi w przypadku adsorpcji 4-chlorofenolu na węglu aktywnym [32].

Wpływ pH na adsorpcję TCP na trocinach został przedstawiony na rysunku 4. W każdym przypadku adsorpcja TCP utrzymywała się na stałym poziomie w środowisku kwasowym (pH=2,5÷6,0), a następnie gwałtownie spadała wraz ze wzrostem wartości pH. Zmiana pH roztworu wpływała na właściwości elektrostatyczne powierzchni adsorbentu oraz stopień dysocjacji adsorbentu. Wyznaczone eksperymentalnie punkty izoelektryczne (pH<sub>PZC</sub>) w przypadku trocin dębowych, olchowych, wiśniowych i sosnowych wynosiły odpowiednio 4,25, 4,45, 4,60 i 4,45. Wartość pH<sub>PZC</sub> decyduje o ładunku powierzchni adsorbentu. W roztworze o pH=pH<sub>PZC</sub> powierzchnia adsorbentu jest obojętna elektrycznie, gdy pH<pH<sub>PZC</sub> wówczas powierzchnia sorbentu ma ładunek dodatni, natomiast gdy pH>pH<sub>PZC</sub> – ujemny. Wartość pK<sub>a</sub> w przypadku 2,4,6-trichlorofenolu wynosi

6,2, co oznacza, że w środowisku o pH>6,2 będzie on występował w postaci zdeprotonowanej – jako chlorofenolan obdarzony ładunkiem ujemnym. Obserwowany na rysunku 4 gwałtowny spadek adsorpcji w środowisku zasadowym wynikał z negatywnego oddziaływania ujemnie naładowanej powierzchni trocin z ujemnie naładowanymi cząsteczkami TCP. Podobny wpływ pH zaobserwowano w przypadku adsorpcji monochlorofenoli na węglu aktywnym [33].



Rys. 4. Wpływ pH na adsorpcję 2,4,6-trichlorofenolu na trocinach

Fig. 4. The effect of pH on 2,4,6-trichlorophenol adsorption on sawdust

## Podsumowanie

Adsorpcja 2,4,6-trichlorofenolu z roztworów wodnych na trocinach dębowych, olchowych, wiśniowych i sosnowych zachodziła z większą skutecznością w środowisku kwasowym niż zasadowym oraz w obecności soli. Równowaga adsorpcyjna ustalała się po około 30÷40 min, a adsorpcja przebiegała zgodnie z modelem kinetycznym pseudo II rzędu. TCP najszybciej adsorbował się na trocinach olchowych, następnie wiśniowych, dębowych i sosnowych. W warunkach równowagowych najlepszym adsorbentem okazały się trociny dębowe, a najgorszym trociny sosnowe. Izoterm sorpcji TCP na trocinach były dobrze opisane równaniem Freundlicha.

Uzyskane wyniki pokazały, że trociny mogą być stosowane do usuwania chlorofenoli z wody, a ich zdolności adsorpcyjne są mniej więcej porównywalne z innymi tanimi adsorbentami. Wobec stosunkowo niewielkiej pojemności adsorpcyjnej trocin zastąpienie nimi węgla aktywnego, np. w stacjach oczyszczania wody, jest nieracjonalne. Jednak zastosowanie trocin do tworzenia barier ochronnych oraz ekranów ograniczających przenikanie i migrację zanieczyszczeń organicznych do wód powierzchniowych i podziemnych (np. odpadów pestycydowych z mogiłek) wydaje się bardzo interesujące.

*Niniejsza praca została sfinansowana ze środków projektu RMN-971.*

## LITERATURA

1. A. DĄBROWSKI, P. PODKOŚCIELNY, Z. HUBICKI, M. BARCZAK: Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere* 2005, Vol. 58, pp. 1049–1070.
2. S. H. LIN, R. S. JUANG: Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 2009, Vol. 90, pp. 1336–1349.
3. K. Y. FOO, B. H. HAMEED: Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 175, pp. 1–11.
4. M. L. SOTO, A. MOURE, H. DOMINGUEZ, J. C. PARAJO: Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering* 2011, Vol. 105, pp. 1–27.
5. I. ALI, M. ASIM, T. A. KHAN: Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 2012, Vol. 113, pp. 170–183.
6. Z. AKSU, J. YENER: A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management* 2001, Vol. 21, pp. 695–702.
7. B. YU, Y. ZHANG, A. SHUKLA, S. S. SHUKLA, K. L. DORRIS: The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of Hazardous Materials* 2001, Vol. B84, pp. 83–94.
8. M. H. BAKI, F. SHEMIRANI, R. KHANI: Potential of sawdust as a green and economical sorbent for simultaneous pre-concentration of trace amounts of cadmium, cobalt, and lead from water, biological, food, and herbal samples. *Journal of Food Science* 2013, Vol. 78, No. 5, pp. T797–T804.
9. A. WITEK-KROWIAK: Application of beech sawdust for removal of heavy metals from water: Biosorption and desorption studies. *European Journal of Wood and Wood Products* 2013, Vol. 71, pp. 227–236.
10. N. KIM, M. PARK, D. PARK: A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals. *Biore-source Technology* 2015, Vol. 175, pp. 629–632.
11. M. ÖZACAR, I. A. SENGİL: A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry* 2005, Vol. 40, pp. 565–572.
12. V. DULMAN, S. M. CUCU-MAN: Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 162, pp. 1457–1464.
13. A. WITEK-KROWIAK: Biosorption of malachite green from aqueous solutions by pine sawdust: Equilibrium, kinetics and the effect of process parameters. *Desalination and Water Treatment* 2013, Vol. 51, No. 16–18, pp. 3284–3294.
14. H. WANG, X. YUAN, G. ZENG, L. LENG, X. PENG, K. LIAO, L. PENG, Z. XIAO: Removal of malachite green dye from wastewater by different organic acid-modified natural adsorbent: Kinetics, equilibriums, mechanisms, practical application, and disposal of dye-loaded adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research* 2014, Vol. 21, pp. 11552–11564.
15. M. TOBISZEWSKI: Sorption of chlorinated solvents on pine and oak sawdust. *5<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE* 2014, Vol. 69, pp. 45–48.
16. Y. ZHOU, P. LU, J. LU: Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol A removal from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers* 2012, Vol. 88, pp. 502–508.
17. A. E. OFOMAJA: Kinetics and pseudo-isotherm studies of 4-nitrophenol adsorption onto mansonia wood sawdust. *Industrial Crops and Products* 2011, Vol. 33, pp. 418–428.
18. A. DEYDA: Technologia drewna. Wydawnictwo REA, Warszawa 1999.
19. U. DMITRUK, E. ZBIEĆ, J. DOJLIDO: Występowanie i oznaczanie chlorofenoli w środowisku wodnym (Chlorophenols in water environment). *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 3, ss. 25–28.
20. J. MICHAŁOWICZ: The occurrence of chlorophenols, chlorocatechols and chlorinated methoxyphenols in drinking water of the largest cities in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 2005, Vol. 14, pp. 327–333.
21. O. HAMDAROU, E. NAFFRECHOUX: Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 147, pp. 381–394.
22. K. KUŚMIEREK, A. ŚWIĄTKOWSKI: Adsorpcja 2,4,6-trichlorofenolu na węglu aktywnym z roztworów woda-rozpuszczalnik organiczny. *Przemysł Chemiczny* 2014, vol. 93, nr 7, ss. 1101–1105.
23. Y. ZHANG, R. G. MANCKE, M. SABELFELD, S. U. GEISSEN: Adsorption of trichlorophenol on zeolite and adsorbent regeneration with ozone. *Journal of Hazardous Materials* 2014, Vol. 271, pp. 178–184.
24. B. H. HAMEED: Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A* 2007, Vol. 307, pp. 45–52.
25. G. CHEN, Y. WANG, Z. PEI: Adsorption and desorption of 2,4,6-trichlorophenol onto and from ash as affected by Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Al<sup>3+</sup>. *Environmental Science and Pollution Research* 2014, Vol. 21, pp. 2002–2008.
26. S. ZHENG, Z. YANG, D. H. JO, Y. H. PARK: Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption. *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 2315–2322.
27. K. KUŚMIEREK, L. DĄBEK, W. KAMIŃSKI, A. ŚWIĄTKOWSKI: Ocena przydatności torfu do usuwania chlorofenoli z wody (Evaluation of the usefulness of peat for removal of chlorophenols from water solutions). *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 2, ss. 51–55.
28. A. DENIZLI, N. CIHANGIR, A. Y. RAD, M. TANER, G. AL-SANCAK: Removal of chlorophenols from synthetic solutions using *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry* 2004, Vol. 39, pp. 2025–2030.
29. Y. LI, Y. DENG, B. CHEN: Sorption of chlorophenols onto fruit cuticles and potato periderm. *Journal of Environmental Sciences* 2012, Vol. 24, No. 4, pp. 675–681.

30. C.H. GILES, T.H. MacEWAN, S.N. NAKHWA, D. SMITH: Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1960, pp. 3973–3993.
31. S. RANGABHASHIYAM, N. ANU, M. S. GIRI NANDAGOPAL, N. SELVARAJU: Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2014, Vol. 2, pp. 398–414.
32. K. KUŚMIEREK, A. ŚWIĄTKOWSKI: The influence of an electrolyte on the adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon and multi-walled carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment* 2015, Vol. 56, No. 11, pp. 2807–2816.
33. K. KUŚMIEREK, A. ŚWIĄTKOWSKI: Influence of pH on adsorption kinetics of monochlorophenols from aqueous solutions on granular activated carbon. *Ecological Chemistry and Engineering S* 2015, Vol. 22, No. 1, 95–105.

---

**Kusmierek, K., Olkowicz, K., Swiatkowski, A. Efficacy Assessment of 2,4,6-Trichlorophenol Adsorption on Sawdust from Model Water Solutions. *Ochrona Srodowiska* 2015, Vol. 37, No. 4, pp. 19–24.**

**Abstract:** The aim of this study was to evaluate the usefulness of sawdust for 2,4,6-trichlorophenol (TCP) removal from water. Four different wood-derived biosorbents, namely oak, alder, cherry and pine sawdust, were selected for experiments. Effect of the sorbent dose, solution pH and ionic strength on efficacy of TCP removal from a model solution was investigated. The adsorption kinetic data were analyzed using the pseudo-first and pseudo-second order models, demonstrating

the latter to represent the adsorption kinetics. The isotherms of TCP adsorption on the sawdust were fitted against the Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Sips equations. It was demonstrated that the oak sawdust removed TCP most efficiently, while the pine sawdust was the worst sorbent. The results revealed that sawdust might be an efficient low cost adsorbent for chlorophenol removal from water. It may be employed e.g. in protective barriers and shields limiting organic contaminant penetration and diffusion into surface and groundwater.

**Keywords:** Low-cost sorbents, organic compounds, adsorption isotherms, adsorption kinetics.