

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr Aleksandra Joanna Bazan-Woźniak

**Pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców
roślinnych jako prekursory adsorbentów węglowych**

**Residues of supercritical extraction of plant as
precursors of carbon adsorbents**

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych
w czasopismach naukowych

Promotor: prof. zw. dr hab. Robert Pietrzak

Promotor pomocniczy: prof. UAM dr hab. Piotr Nowicki

Poznań 2018

Podziękowania

Dla prof. dr hab. Roberta Pietrzaka za nieocenione wsparcie naukowe, wielką

życzliwość, liczne dyskusje oraz rady udzielone w trakcie pisania pracy

Dla prof. UAM dr hab. Piotra Nowickiego za pomoc w rozwiązywaniu problemów

badawczych, cenne uwagi i sugestie udzielane mi podczas powstawania tej pracy

Dla Koleżanek i Kolegów z Pracowni Chemii Stosowanej za życzliwość i stworzenie

wspaniałej atmosfery naukowej

Mojemu mężowi Dawidowi i Rodzicom za nieocenione wsparcie,

ogromną cierpliwość i wyrozumiałość

SPIS TREŚCI

Życiorys naukowy.....	6
Wprowadzenie	7
Cel rozprawy doktorskiej.....	12
Lista publikacji	13
Udział w konferencjach naukowych.....	18
Pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych jako prekursory adsorbentów węgowych	24
Wyniki badań przeprowadzonych w trakcie realizacji pracy doktorskiej, które nie zostały jeszcze opublikowane.....	44
Podsumowanie	49
Literatura.....	51
Streszczenie rozprawy doktorskiej	56
Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku angielskim	59
Oświadczenia współautorów	62
Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej	68

ŻYCIORYS NAUKOWY

Urodziłam się 6 stycznia 1990 roku w Świebodzinie, w województwie lubuskim. W 2009 roku ukończyłam VII Liceum Ogólnokształcące im. Jarosława Dąbrowskiego w Zielonej Górze.

W październiku 2009 rozpoczęłam studia I stopnia na kierunku Chemia specjalność chemia kosmetyczna na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W 2012 roku obroniłam pracę licencjacką pt. „Synteza pochodnych aminofosfonianowych jako potencjalnych inhibitorów enzymów z grupy Katepsyn oraz Aminopeptydaz”. W październiku 2012 roku rozpoczęłam studia II stopnia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, na kierunku Chemia specjalność chemia kosmetyczna. W 2014 roku uzyskałam tytuł magistra chemii broniąc pracę pt. „Porolnicze materiały odpadowe jako prekursorzy adsorbentów zanieczyszczeń z fazy gazowej i ciekłej”. W roku akademickim 2010/2011, 2011/2012, 2012/2013, 2013/2014 otrzymywałam stypendium Rektora dla najlepszych studentów Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W trakcie trwania studiów I i II stopnia otrzymywałam stypendium motywacyjne w ramach projektu „Poczuj chemię do chemii” - zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

W październiku 2014 rozpoczęłam studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W dniu 15 kwietnia 2016 roku Rada Wydziału Chemii UAM wszczęła przewód doktorski i zatwierdziła temat rozprawy doktorskiej: „Pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych jako prekursorzy adsorbentów węglowych”. Na promotora i promotora pomocniczego pracy powołano prof. dr hab. Roberta Pietrzaka oraz prof. UAM dr hab. Piotra Nowickiego. W roku akademickim 2014/2015 i 2017/2018 otrzymywałam stypendium dla najlepszych doktorantów Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W roku akademickim 2015/2016 otrzymywałam zwiększone stypendium doktoranckie z dotacji projakościowej.

Mój dorobek naukowy obejmuje współautorstwo ośmiu publikacji, dwóch rozdziałów w monografii, ośmiu prac pokonferencyjnych oraz trzydziestu trzech komunikatów zaprezentowanych na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym (w tym 9 prezentacji ustnych i 24 posterowe).

WPROWADZENIE

Współcześnie żyjemy w czasach dynamicznego rozwoju cywilizacyjnego i technologicznego, który to pozwolił człowiekowi na ułatwienie życia zawodowego i prywatnego. Niestety, postęp ten niesie za sobą zarówno pozytywne jak i negatywne konsekwencje. Jednym z negatywnych skutków działalności człowieka jest wzrost zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, wód i gleby. Według Światowej Organizacji Zdrowia 80% populacji całego świata, żyje w miejscach, gdzie stężenie zanieczyszczeń powietrza przekracza dopuszczalne normy [1]. Wpływ mają na to zarówno czynniki naturalne, jak i antropogeniczne.

Zanieczyszczenia zawarte w atmosferze mają istotny wpływ na zdrowie człowieka, kondycję ekosystemów czy zmianę klimatu. Dodatkowo, zanieczyszczenia powietrza są trudne do zniwelowania, bowiem nie można ich ograniczyć do pewnego terenu, ponieważ mają one możliwość szerokiego rozprzestrzeniania się. Do gazów toksycznych emitowanych do atmosfery ziemskiej należy zaliczyć przede wszystkim tlenki azotu, siarki i węgla, lotne związki organiczne oraz siarkowodór. Związki te przyczyniają się do niszczenia warstwy ozonowej oraz są odpowiedzialne za powstawanie smogu i efektu cieplarnianego [2,3]. Szczególnie niebezpieczne są tlenki azotu powodujące poważne zagrożenie dla organizmów żywych. Substancje te mogą uszkadzać komórki roślinne, a nawet powodować ich śmierć. Z kolei u ludzi są przyczyną powstawania chorób układu oddechowego i krążenia [4].

Działalność człowieka przyczynia się także do znacznego pogorszenia stanu wód powierzchniowych, zarówno pod względem ilości zasobów, jak i ich czystości. Ponadto, pogarszająca się jakość wód powoduje, iż naturalne procesy samooczyszczania są niewystarczające. Odprowadzanie do środowiska m.in.: pestycydów, barwników organicznych, środków powierzchniowo czynnych, kationów metali ciężkich oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, znacząco zagraża zdrowiu i życiu organizmów żywych [5]. Ogromną grupę związków obecnych w wodach powierzchniowych i gruntowych stanowią aromatyczne barwniki organiczne. Nawet niewielkie stężenie barwnika jest niewskazane, gdyż zakłóca procesy życiowe zachodzące w wodzie. Dodatkowo, obecność pierścienia aromatycznego w cząsteczce powoduje wysoką reaktywność tego typu związków, która może doprowadzić do utworzenia nowych związków mniej lub bardziej toksycznych [6].

Pomimo stosowania różnego rodzaju układów technologicznych, mających na celu

oczyszczanie środowiska naturalnego z zanieczyszczeń gazowych i ciekłych, stężenia wielu z wyżej wymienionych substancji nadal są często przekraczane. Ponadto, procesy technologiczne wykorzystywane w tym celu są z reguły bardzo kosztowne. W związku z tym konieczne jest poszukiwanie nowych i co najważniejsze niedrogich technologii. Szczególnie dużym zainteresowaniem wśród działań mających na celu skuteczne i wydajne oczyszczanie powietrza oraz ścieków cieszą się metody adsorpcyjne [7-9].

Ogromną popularnością spośród szerokiej grupy materiałów wykorzystywanych w adsorpcyjnych procesach oczyszczania gazów odlotowych i cieczy cieszą się porowate materiały węglowe, np.: węgle aktywne, aktywowane włókna, sadze czy mezoporowate węgle. Adsorbenty węglowe powinny charakteryzować się wysoką pojemnością sorpcyjną, krótkim czasem przebiegu procesów sorpcyjnych, brakiem toksycznych produktów ubocznych i co najważniejsze z ekonomicznego punktu widzenia, relatywnie niskim kosztem wytwarzania. Wymagania te sprawiają, że największym zainteresowaniem spośród materiałów węglowych cieszą się węgle aktywne [8].

Terminem *węgle aktywne* określa się grupę porowatych materiałów węglowych o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i rozbudowanej strukturze porowatej [10]. Strukturę porowatą węgla aktywnych stanowią pory o różnym kształcie i wielkości. Głównym składnikiem budulcowym tego typu adsorbentów jest węgiel pierwiastkowy, którego udział mieści się w przedziale od 80 do 95% wagowych. Pozostałość stanowią takie pierwiastki jak: wodór, tlen, azot, fosfor, siarka oraz substancja mineralna, którą tworzą tlenki i węglany różnych metali. Adsorpcyjne właściwości węgla aktywnych wynikają nie tylko z ich dobrze rozwiniętej powierzchni wewnętrznej, ale również obecności na ich powierzchni różnego rodzaju grup funkcyjnych zawierających wyżej wymienione heteroatomy, które sprzyjają adsorpcji gazowych i ciekłych zanieczyszczeń [8,10].

Najpopularniejszymi prekursorami węgla aktywnych są: drewno, torf, lignina oraz węgle kopalne. Materiały wyjściowe wykorzystywane do produkcji adsorbentów węglowych powinny charakteryzować się wysoką zawartością węgla pierwiastkowego, niską zawartością substancji mineralnej, niskim kosztem oraz łatwą dostępnością. Stopień rozwinięcia powierzchni właściwej i struktury porowatej, a także obecność grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnych, zależą w dużej mierze od rodzaju użytego prekursora, z którego pozyskuje się węgiel aktywny [8,11]. W literaturze można znaleźć ogromną liczbę doniesień na temat otrzymywania węgla

aktywnych z porolniczych i poprodukcyjnych materiałów odpadowych. W grupie porolniczych prekursorów można wyróżnić m.in.: pestki i skorupy orzechów, skórki owoców czy kolby kukurydzy [12-14]. Grupę odpadów poprzemysłowych stanowią: tworzywa sztuczne, zużyte opony oraz żywice syntetyczne i osady ściekowe [15-17].

Rosnące zapotrzebowanie na węgle aktywne w połączeniu z malejącymi zasobami surowców nieodnawialnych oraz coraz większymi wymaganiami w obszarze ochrony środowiska spowodowały, że poszukuje się nowych prekursorów węgla aktywnych oraz metod ich wytwarzania. Interesującą grupę prekursorów mogą stanowić pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych. W literaturze można znaleźć ogromną liczbę doniesień na temat wykorzystania procesu ekstrakcji nadkrytycznej do pozyskiwania naturalnych substancji wchodzących w skład roślin ziołowych. Proces ten pozwala na wyekstrahowanie naturalnych barwników, aromatów i kwasów tłuszczowych, które stanowią cenny surowiec dla przemysłu spożywczego, kosmetycznego czy farmaceutycznego [18,19]. Surowcami poddawany procesowi ekstrakcji nadkrytycznej są przede wszystkim szyszki chmielu, nasiona rzepaku i słonecznika, a także zioła takie jak pokrzywa, nagietek czy rumianek. Wykorzystanie odpadów stanowiących pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej do produkcji adsorbentów węglowych, może stanowić doskonałą alternatywę ich utylizacji, bowiem na dzień dzisiejszy, głównym sposobem radzenia sobie z odpadami poekstrakcyjnymi jest ich spalanie. Pozyskanie tanich adsorbentów z tego typu prekursorów, pozwoli na otrzymanie węgla aktywnych o interesujących właściwościach fizykochemicznych oraz dobrych zdolnościach sorpcyjnych wobec gazowych i ciekłych zanieczyszczeń.

Przemysłowa produkcja węgla aktywnych opiera się na dwóch metodach, tj. aktywacji fizycznej i chemicznej [8]. Aktywacja fizyczna jest procesem dwuetapowym. W pierwszej kolejności przeprowadza się karbonizację polegającą na rozkładzie termicznym materiału organicznego w atmosferze gazu obojętnego, najczęściej azotu. Karbonizacja przebiega w temperaturze od 500 do 800°C. W trakcie tego procesu materiał węglowy zostaje wzbogacony w węgiel pierwiastkowy. Z kolei większość heteroatomów (O, H, N, S) jest usuwana w postaci gazowej. W rezultacie powstaje tzw. pierwotna struktura porowata. Niestety produkt karbonizacji charakteryzuje się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą i w konsekwencji tego niską zdolnością sorpcyjną. Dlatego też przeprowadza się proces aktywacji, polegający na zgazowaniu otrzymanego w trakcie karbonizacji materiału węglowego w temperaturze 800-1000°C, w obecności czynnika utleniającego, którym mogą być tlenek węgla(IV),

para wodna lub tlen. Właściwości fizykochemiczne i zdolności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej, zależą w dużej mierze od rodzaju użytego do badań prekursora oraz warunków prowadzenia procesu. Znaczny wpływ na stopień rozwinięcia powierzchni właściwej i struktury porowatej węgla aktywnych mają takie parametry jak: temperatura aktywacji, długość trwania procesu oraz aktywność czynnika utleniającego [8,20]. Główną zaletą aktywacji fizycznej jest jej niski koszt. Niekiedy etapy karbonizacji i aktywacji mogą zachodzić równocześnie, mówimy wówczas o tzw. aktywacji bezpośredniej. Aktywacja bezpośrednia jest to proces przebiegający w niższej temperaturze, niż aktywacja fizyczna, a jej produkt końcowy charakteryzuje się mniej rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz mniejszą objętością porów w porównaniu z materiałem otrzymanym w procesie dwuetapowym.

Drugim sposobem otrzymywania węgla aktywnych jest aktywacja chemiczna. W przeciwieństwie do aktywacji fizycznej jest to proces jednoetapowy, polegający na zaimpregnowaniu lub wymieszaniu prekursora z czynnikiem aktywującym, który poddawany jest następnie obróbce termicznej w atmosferze gazu obojętnego. Aktywacja chemiczna przebiega zwykle w temperaturze od 600 do 900°C. Najczęściej wykorzystywanymi na skalę przemysłową aktywatorami są: wodorotlenek potasu, kwas fosforowy(V) oraz chlorek cynku [21,22]. Z kolei czynnikami aktywującymi stosowanymi w warunkach laboratoryjnych są: węglany sodu i potasu, wodorotlenek sodu, chlorek glinu oraz chlorek żelaza(III) [23,24]. Proces aktywacji chemicznej pozwala na otrzymanie węgla aktywnych o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej, ściśle określonej strukturze porowatej oraz niskiej zawartości popiołu. Ponadto wysoka reaktywność czynników aktywujących umożliwia pominięcie etapu karbonizacji, uzyskanie węgla aktywnego z dużą wydajnością, stosowanie niższych temperatur oraz skrócenie czasu aktywacji. Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej są determinowane przez takie czynniki jak: rodzaj prekursora i czynnika aktywującego, stosunek wagowy prekursor/aktywator, temperatura i czas aktywacji, a także szybkość ogrzewania prekursora oraz rodzaj i natężenie przepływu gazu znajdującego się w reaktorze [8]. Wadą aktywacji chemicznej jest wysoki koszt. Spowodowany jest on użyciem drogich i korozyjnych czynników aktywujących. Dodatkowo, po zakończeniu termicznego etapu konieczne jest oddzielenie stałych reagentów, a także produktów ich rozkładu od materiału porowatego poprzez przemywanie gorącą wodą oraz kwasem solnym.

Zwiększona emisja gazów szkodliwych dla ludzi i środowiska oraz

zanieczyszczenie wód powierzchniowych i gruntowych przez różnego rodzaju chemikalia, skłaniają do poszukiwania nowych adsorbentów węglowych, które będą wykazywały wysoką skuteczność w usuwaniu gazowych i ciekłych zanieczyszczeń. Dodatkowo restrykcyjne wymagania w zakresie ochrony środowiska oraz wzrastająca liczba różnego rodzaju odpadów porolniczych i poprodukcyjnych skłaniają do podjęcia wszelkich działań mających na celu rozwiązanie tego problemu.

CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Celem naukowym rozprawy doktorskiej pt. „Pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych jako prekursorzy adsorbentów węglowych” było otrzymanie serii adsorbentów węglowych z pozostałości po ekstrakcji surowców roślinnych nadkrytycznym CO₂. W ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono pełną charakterystykę właściwości fizykochemicznych otrzymanych węgli aktywnych oraz dokonano oceny ich zdolności sorpcyjnych wobec różnego rodzaju zanieczyszczeń gazowych i ciekłych. Przeprowadzone badania obejmowały otrzymanie węgli aktywnych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej kwiatów rumianku i nagietka oraz szyszek chmielu. W trakcie realizacji celu pracy wykorzystane zostały dwie metody produkcji adsorbentów węglowych. Aktywacja fizyczna obejmowała karbonizację prekursorów w różnych wariantach temperaturowych w atmosferze gazu obojętnego. Następnie przeprowadzona została aktywacja karbonizatów za pomocą tlenu węgla(IV). Adsorbenty węglowe syntezowano również na drodze aktywacji chemicznej, wykorzystując jako czynniki aktywujące węglan sodu i potasu. Otrzymane adsorbenty węglowe zostały przetestowane w procesie usuwania zanieczyszczeń gazowych, reprezentowanych przez tlenek azotu(IV). W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono również serię badań, mających na celu ocenę przydatności otrzymanych adsorbentów węglowych pod kątem usuwania modelowych organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z fazy ciekłej, które były reprezentowane przez błękit metylenowy (kationowy barwnik organiczny) oraz jod.

LISTA PUBLIKACJI

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej

- [D-1] **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak
Usuwanie NO₂ za pomocą adsorbentów otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku
Przemysł Chemiczny, 2016, 95 (4), 856-860
punkty MNiSW = 15; IF = 0,385
- [D-2] **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak
Removal of NO₂ by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold
Adsorption, 2016, 22 (4), 465-471
punkty MNiSW = 25; IF = 2,074
- [D-3] **A. Bazan**, P. Nowicki, P. Półrolniczak, R. Pietrzak
Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125 (3), 1199-1204
punkty MNiSW = 20; IF = 1,953
- [D-4] **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak
Węgłe aktywne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania ditlenku azotu
Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2016, 19 (2), 183-193
punkty MNiSW = 9
- [D-5] **A. Bazan-Wozniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak
Production of new activated bio-carbons by chemical activation of residue left after supercritical extraction of hops
Environmental Research, 2018, 161, 456-463
punkty MNiSW = 40; IF = 3,835

Rozdziały w monografii

[D-6] **A. Bazan**, R. Pietrzak

Pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu jako prekursor adsorbentów zanieczyszczeń z fazy gazowej

Rozdział III.2 w monografii „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami” praca zbiorowa pod redakcją Piotra Manczarskiego, Poznań-Kołoźbrzeg, 2015, 451-468, ISBN 978-83-89696-87-8

[D-7] **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak

Wykorzystanie odpadów po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ do otrzymywania adsorbentów zanieczyszczeń ciekłych

Rozdział III.2 w monografii „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami” praca zbiorowa pod redakcją Piotra Manczarskiego, Poznań-Gniezno, 2017, 291-308, ISBN 978-83-64959-49-3

Pozostałe publikacje

1. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *The influence of activation procedure on the physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared from pistachio nutshells for removal of NO₂/H₂S gases and dyes*, Journal of Cleaner Production, 2017, 152, 211-222; (punkty MNiSW = 40; IF = 5,715)
2. M. Wiśniewska, A. Nosal-Wiercińska, I. Ostolska, D. Sternik, P. Nowicki, R. Pietrzak, **A. Bazan-Woźniak**, O. Goncharuk, *Nanostructure of poly(acrylic acid) adsorption layer on the surface of activated carbon obtained from Residue after supercritical extraction of hops*, Nanoscale Research Letters, 2017, 12 (2), 1-9; (punkty MNiSW = 30; IF = 2,833)
3. P. Nowicki, **A. Bazan**, J. Kazmierczak-Raźna, R. Pietrzak, *Sorption properties of carbonaceous adsorbents obtained by pyrolysis and activation of pistachio nut shells*, Adsorption Science & Technology, 2015, 33 (6-8), 581-586; (punkty MNiSW = 15; IF = 0,754)

Publikacje znajdujące się w recenzjach

1. **A. Bazan-Wozniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Removal of organic dyes from aqueous solution by activated carbons prepared from residue after supercritical extraction of marigold*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, (punkty MNiSW = 30; IF = 2,714)
2. **A. Bazan-Wozniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Removal of nitrogen dioxide by activated bio-carbons from physical activation of residue of supercritical extraction of hop*, Atmospheric Environment, (punkty MNiSW = 35; IF = 3,269)
3. **A. Bazan-Wozniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *NO₂ and H₂S removal from gas streams using activated bio-carbons prepared from residue after supercritical extraction of raw plants*, Chemical Engineering Journal, (punkty MNiSW = 45; IF = 6,216)

Prace pokonferencyjne

1. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Usuwanie tlenku azotu(IV) za pomocą biowęgla otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielowych*, X Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, 2017, 513-516, ISBN 978-83-945225-3-7
2. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Wykorzystanie adsorbentów węglowych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych*, X Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, 2017, 521-524, ISBN 978-83-945225-3-7

3. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Usuwanie barwników organicznych za pomocą adsorbentów węglowych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych*, XXXVI Międzynarodowe Sympozjum im. Bolesława Krzysztofika, Problemy Inżynierii Środowiska, praca zbiorowa pod redakcją dr inż. Bożeny Piątkowskiej, 2016, 69-74, ISBN 978-83-945005-0-4
4. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Usuwanie barwników organicznych za pomocą węgla aktywnych otrzymanych z biodegradowalnego odpadu rolniczego*, VIII Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, 2015, 819-822, Tom II, ISBN 978-83-939465-7-0 (t. II), ISBN 978-83-939465-5-6 (całość)
5. **A. Bazan**, P. Nowicki, P. Półrolniczak, R. Pietrzak, *Węgla aktywne otrzymane z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu - badania za pomocą spektroskopii w podczerwieni*, VIII Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, 2015, 823-826, Tom II, ISBN 978-83-939465-7-0 (t. II), ISBN 978-83-939465-5-6 (całość)
6. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Węgla aktywne otrzymane za pomocą aktywacji chemicznej jako adsorbenty zanieczyszczeń z fazy ciekłej*, III Ogólnopolska Konferencja „Nauka i przemysł - lubelskie spotkania studenckie”, praca zbiorowa pod redakcją dr hab. Doroty Kołodyńskiej, prof. UMCS, 2015, 11-14, ISBN 978-83-939465-4-9
7. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z lupin orzecha pistacjowego*, III Ogólnopolska Konferencja „Nauka i przemysł - lubelskie spotkania studenckie”, praca zbiorowa pod redakcją dr hab. Doroty Kołodyńskiej, prof. UMCS, 2015, 15-18, ISBN 978-83-939465-4-9
8. P. Nowicki, **A. Bazan**, J. Kaźmierczak, R. Pietrzak, *Wpływ metody aktywacji na zdolności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z lupin orzecha pistacjowego*, VII Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe

w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, 2014, 889-892, Tom II, ISBN 978-83-939465-3-2 (t. II), ISBN 978-83-939465-1-8 (całość)

UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH

Międzynarodowe konferencje naukowe

1. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne węgli aktywnych otrzymanych poprzez aktywację chemiczną pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu*, XLII Międzynarodowe Seminarium Naukowo - Techniczne „Chemistry for Agriculture”, Karpacz, 26 - 29 listopada 2017 (referat)
2. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Materiały węglowe otrzymane za pomocą aktywacji pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych jako adsorbenty zanieczyszczeń z fazy gazowej*, XII Międzynarodowe Forum Gospodarki Odpadami - Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami, Gniezno, 21 - 24 maja 2017 (referat)
3. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Material left after supercritical extraction hops and camomile as precursor of adsorbents of gaseous pollutants*, IVth International Conference of Research and Education, Poznań, 6 - 8 kwietnia 2017 (poster)
4. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Adsorption on organic dyes on activated carbons obtained from residue after supercritical extraction of marigold*, IVth International Conference of Research and Education, Poznań, 6 - 8 kwietnia 2017 (poster)
5. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Usuwanie barwników organicznych za pomocą adsorbentów węglowych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych*, XXXVI Międzynarodowe Sympozjum im. Bolesława Krzysztofika „AQUA 2016 problemy inżynierii i środowiska”, Płock, 2 - 3 czerwca 2016 (referat)

6. **A. Bazan**, R. Pietrzak, *Sorption properties of activated carbons prepared from residue after supercritical extraction of hops*, 5th European Young Engineers Conference, Warszawa, 20 - 22 kwietnia 2016 (poster)
7. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Material left after supercritical camomile extraction as precursor of adsorbents of liquid phase pollution*, 5th European Young Engineers Conference, Warszawa, 20 - 22 kwietnia 2016 (poster)
8. R. Pietrzak, **A. Bazan**, P. Nowicki, *Usuwanie NO₂ za pomocą adsorbentów węglowych uzyskanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku*, XL Międzynarodowe Seminarium Naukowo - Techniczne „Chemistry for Agriculture”, Karpacz, 29 listopada - 2 grudnia 2015 (referat)
9. P. Nowicki, **A. Bazan**, K. Goździk, R. Pietrzak, *Adsorpcja zanieczyszczeń gazowych na węglach aktywnych uzyskanych z łupin różnych gatunków orzechów*, XL Międzynarodowe Seminarium Naukowo - Techniczne „Chemistry for Agriculture”, Karpacz, 29 listopada - 2 grudnia 2015 (poster)
10. **A. Bazan**, P. Nowicki, P. Półrolniczak, R. Pietrzak, *Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops*, 12th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane, 6 - 10 września 2015 (poster)
11. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Removal of NO₂ by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold*, Ninth International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids (ISSHAC-9 Symposium), Wrocław, 17 - 22 lipca 2015 (poster)
12. **A. Bazan**, R. Pietrzak, *Pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu jako prekursor adsorbentów zanieczyszczeń z fazy gazowej*, XI Międzynarodowe Forum Gospodarki Odpadami - Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami, Kołobrzeg, 24 - 27 maja 2015 (referat)

13. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Elimination of pollutants by adsorption onto activated carbon prepared from pistachio nut shells*, 4th European Young Engineers Conference, Warszawa, 27 -29 kwietnia 2015 (poster)
14. P. Nowicki, **A. Bazan**, R. Pietrzak, *NO₂ removal on adsorbents prepared from pistachio nut shells*, The Annual World Conference on Carbon (Carbon 2014), Jeju (Korea Płd.), 29 czerwca - 4 lipca 2014 (poster)

Krajowe konferencje naukowe

1. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych poprzez aktywację chemiczną i fizyczną pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych*, IV Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców, Nowe Oblicze Nauk Przyrodniczych, Poznań, 18 listopada 2017 (referat)
2. D. Zieliński, **A. Bazan-Woźniak**, R. Pietrzak, *Pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ jako prekursor adsorbentów zanieczyszczeń z fazy ciekłej*, 60 Ogólnopolski Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17 - 21 września 2017 (poster)
3. M. Wiśniewska, P. Nowicki, **A. Bazan-Woźniak**, A. Nosal-Wiercińska, R. Pietrzak, I. Ostolska, D. Sernik, K. Szewczuk-Karpisz, *Porównanie właściwości adsorpcyjnych biowęgla w odniesieniu do poli(kwasu akrylowego) - badanie możliwości usuwania polimeru z roztworu wodnego*, 60 Ogólnopolski Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17 - 21 września 2017 (poster)
4. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Usuwanie tlenu azotu(IV) za pomocą biowęgla otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielowych*, X Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 21 - 23 czerwca 2017 (poster)

5. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Wykorzystanie adsorbentów węglowych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych*, X Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 21 - 23 czerwca 2017 (poster)
6. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Biowęgiel otrzymany z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej nagietka jako potencjalny adsorbent NO_2 i H_2S* , Fizykochemia granic faz - metody instrumentalne, Lublin, 23 - 26 kwietnia 2017 (poster)
7. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Wykorzystanie odpadów po ekstrakcji nadkrytycznej CO_2 do otrzymywania adsorbentów zanieczyszczeń ciekłych*, 59 Ogólnopolski Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 19 - 23 września 2016 (referat)
8. **A. Bazan-Woźniak**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Wykorzystanie sorbentów węglowych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej w procesie usuwania barwników organicznych z fazy ciekłej*, 59 Ogólnopolski Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 19 - 23 września 2016 (poster)
9. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Węgłe aktywne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania ditlenku azotu*, VIII Konferencja Naukowo - Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Sandomierz, 15 - 17 czerwca 2016 (referat)
10. P. Nowicki, **A. Bazan**, R. Pietrzak, *Węgłe aktywne otrzymane z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych jako adsorbenty zanieczyszczeń z fazy ciekłej*, VII Krajowa Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej, Lublin, 17 - 20 kwietnia 2016 (poster)
11. R. Pietrzak, **A. Bazan**, *Usuwanie NO_2 za pomocą adsorbentów węglowych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu*, 58 Zjazd

Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, 21 - 25 września 2015
(poster)

12. R. Pietrzak, **A. Bazan**, P. Nowicki, *Węgłe aktywne otrzymane z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej nagietka - zdolności sorpcyjne z fazy ciekłej*, 58 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, 21 - 25 września 2015
(poster)

13. **A. Bazan**, P. Nowicki, P. Pórolniczak, R. Pietrzak, *Węgłe aktywne otrzymane z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu - badania za pomocą spektroskopii w podczerwieni*, VIII Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 9 - 11 czerwca 2015 (poster)

14. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Usuwanie barwników organicznych za pomocą węgla aktywnych otrzymanych z biodegradowalnego odpadu rolniczego*, VIII Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 9 - 11 czerwca 2015 (poster)

15. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z łupin orzecha pistacjowego*, III Ogólnopolska Konferencja „Nauka i przemysł - lubelskie spotkania studenckie”, Lublin, 8 czerwca 2015 (referat)

16. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Węgłe aktywne otrzymane za pomocą aktywacji chemicznej jako adsorbenty zanieczyszczeń z fazy ciekłej*, III Ogólnopolska Konferencja „Nauka i przemysł - lubelskie spotkania studenckie”, Lublin, 8 czerwca 2015 (poster)

17. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Porolnicze materiały odpadowe jako prekursorzy adsorbentów zanieczyszczeń z fazy ciekłej*, IX Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia - nowe wyzwania dla nauki i przemysłu”, Poznań, 5 grudnia 2014 (poster)

18. **A. Bazan**, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Usuwanie NO_2 i H_2S przy pomocy adsorbentów węglowych otrzymanych z łupin orzecha pistacjowego*, IX Poznańska Konferencja

Naukowa „Chemia - nowe wyzwania dla nauki i przemysłu”, Poznań, 5 grudnia 2014 (poster)

19. P. Nowicki, **A. Bazan**, J. Kaźmierczak, R. Pietrzak, *Wpływ metody aktywacji na zdolności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z łupin orzecha pistacjowego*, VII Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin, 10 - 12 czerwca 2014 (poster)

POZOSTAŁOŚCI PO EKSTRAKCJI NADKRYTYCZNEJ SUROWCÓW ROŚLINNYCH JAKO PREKURSORY ADSORBENTÓW WĘGLOWYCH

Według P. Anastasa i J. Warnera pojęcie „Zielona Chemia” (*ang. Green Chemistry*) oznacza „projektowanie produktów i procesów chemicznych, które zmniejszają lub eliminują użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji” [25]. Rozwój zielonej chemii pod koniec XX wieku był reakcją na nadmierne skażenie środowiska naturalnego różnego rodzaju zanieczyszczeniami. Zielona Chemia zachęca do wprowadzenia nowoczesnych technologii, alternatywnych dróg syntezy związków chemicznych, które nie będą zagrażały środowisku naturalnemu, a także przyczynią się do zmniejszenia ilości powstających odpadów [25].

W założenia zielonej chemii doskonale wpisuje się między innymi proces ekstrakcji płynem nadkrytycznym. Proces ten znajduje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Obecność cennych związków chemicznych w surowcach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego powoduje, iż proces ten wykorzystywany jest w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym [26]. Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym pozwala na wyekstrahowanie substancji bioaktywnych przy jednoczesnym odseparowaniu ich od zanieczyszczeń. W branży piwowarskiej coraz częściej stosuje się ekstrakty chmielowe, które na skalę przemysłową otrzymywane są w warunkach ekstrakcji nadkrytycznej [27]. Z kolei cennym źródłem olejów roślinnych są nasiona roślin jagodowych. Oleje te zawierają bowiem związki lipidowe o właściwościach antyutleniających, które stanowią pożądany surowiec dla przemysłu żywieniowego. Coraz częściej stosowaną metodą do pozyskiwania tego typu olejów jest właśnie ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym [28].

Niestety szeroki wachlarz zastosowań ekstrakcji nadkrytycznej powoduje, iż w wyniku tego procesu powstają znaczne ilości odpadów, które muszą zostać zagospodarowane. Jednym z alternatywnych i skutecznych sposobów zagospodarowania tego typu odpadów, wydaje się być możliwość wykorzystania ich do otrzymywania adsorbentów węglowych, przede wszystkim węgla aktywnych. W literaturze przedmiotu nie ma zbyt wielu informacji na temat preparatyki materiałów węglowych z odpadów poekstrakcyjnych, co stało się bezpośrednią przesłanką do

podjęcia badań stanowiących cel niniejszej rozprawy doktorskiej.

W literaturze można znaleźć ogromną liczbę doniesień na temat wytwarzania adsorbentów węglowych w oparciu o ogrzewanie konwencjonalne, czyli tradycyjne. Otrzymane w ten sposób węgle aktywne znalazły szerokie zastosowanie w procesach usuwania zanieczyszczeń gazowych i ciekłych [29-31]. Jak wykazały liczne badania, właściwości fizykochemiczne i zdolności sorpcyjne węgli aktywnych zależą w znacznym stopniu od rodzaju użytego do badań materiału wyjściowego, wariantu aktywacji oraz parametrów temperaturowych i czasowych tego procesu. Dlatego też, w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej jako prekursorsy wykorzystano trzy rodzaje odpadów poekstrakcyjnych, stosując przy tym różne warianty aktywacji.

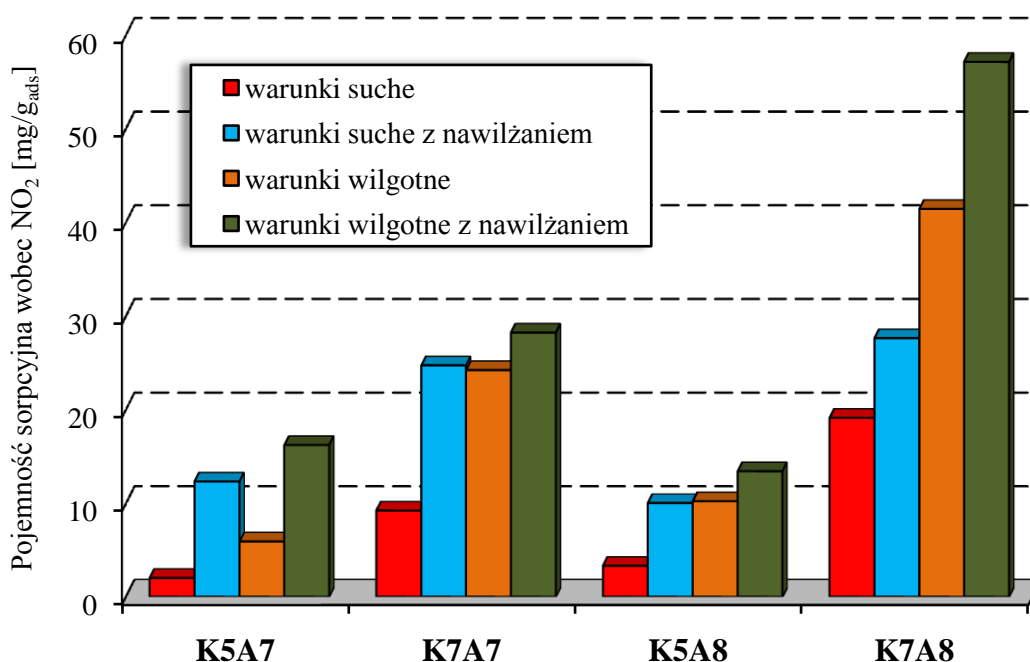
Zasadniczym celem pracy [D-1] było otrzymanie adsorbentów węglowych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku oraz określenie ich przydatności po kątem usuwania tlenku azotu(IV) z gazów odlotowych. Surowiec wyjściowy w postaci proszku poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w atmosferze azotu, w dwóch wariantach temperaturowych, tj. 500 i 700°C. Następnie karbonizaty aktywowano za pomocą tlenku węgla(IV) stosując także dwa warianty temperaturowe, tj. 700 i 800°C. W wyniku aktywacji fizycznej otrzymano cztery sorbenty węglowe, dla których przeprowadzono charakterystykę fizykochemiczną. Wyznaczono powierzchnię właściwą węgli aktywnych, oznaczono zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym oraz określono wartość pH wyciągów wodnych otrzymanych adsorbentów węglowych.

Na podstawie wyników badań teksturalnych stwierdzono, iż aktywacja fizyczna prowadzi do otrzymania mezoporowatych adsorbentów węglowych o powierzchni od 9 do 104 m²/g. Wykazano, iż podniesienie temperatury aktywacji o 100°C przyczynia się do wyraźnej poprawy parametrów teksturalnych otrzymanych węgli aktywnych oraz wzrostu udziału mikroporów w strukturze porowatej produktów aktywacji. Powierzchnie te, są jednak zdecydowanie niższe w porównaniu z dostępnymi na rynku produktami komercyjnymi [32]. Wyniki oznaczeń zawartości tlenowych grup funkcyjnych wskazały jednoznacznie, iż procesy karbonizacji i aktywacji za pomocą CO₂ prowadzą do otrzymania adsorbentów węglowych posiadających na swojej powierzchni jedynie zasadowe ugrupowania funkcyjne. Największa ilość tego typu ugrupowań została wytworzona w przypadku węgla otrzymanego na drodze karbonizacji w temperaturze 700°C, a następnie aktywacji w temperaturze 800°C.

Zasadowy charakter powierzchni węgla aktywnych potwierdziły również wartości pH wyciągów wodnych, obejmujące przedział od 10,3 do 11,0.

Otrzymane węgle aktywne przebadano pod kątem usuwania tlenku azotu(IV) ze strumienia powietrza. W trakcie badań zastosowano cztery warianty adsorpcji. Adsorpcję prowadzono w warunkach suchych oraz ze strumienia powietrza o 70% wilgotności (warunki wilgotne). Dodatkowym wariantem było uprzednie nawilżenie złoża węglowego za pomocą strumienia wilgotnego powietrza przez okres 30 minut, a następnie przeprowadzenie testów adsorpcyjnych w warunkach suchych i wilgotnych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż efektywność usuwania tlenku azotu(IV) zależy w dużej mierze zarówno od wariantu aktywacji kwiatów rumianku, jak również od warunków prowadzenia testów adsorpcyjnych. Najbardziej efektywnym adsorbentem okazał się węgiel aktywny otrzymany na drodze karbonizacji w temperaturze 700°C, a następnie aktywacji w temperaturze 800°C, który w zależności od wariantu adsorpcji był w stanie pochłonąć od 19,1 do 57,1 mg NO₂/g_{ads}. Wyniki testów adsorpcyjnych wykazały jednoznacznie, iż zdolność pochłaniania tlenku azotu(IV) ze strumienia gazów wzrasta, gdy proces adsorpcji poprzedzało nawilżenie złoża węglowego strumieniem wilgotnego powietrza (Rys. 1).

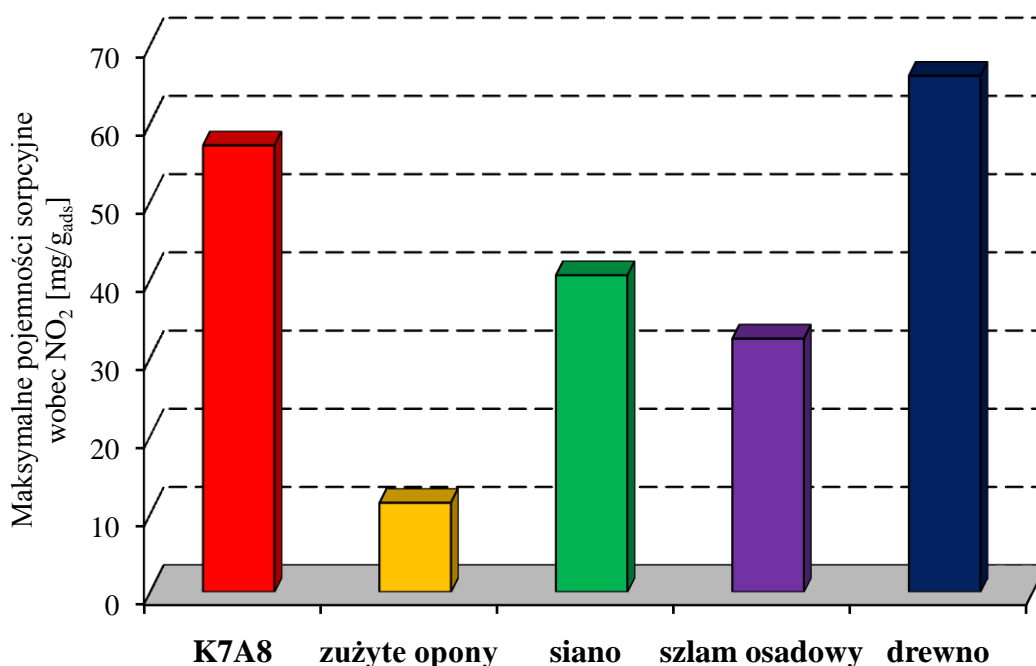
Jak wspomniano wcześniej kolejnym czynnikiem wpływającym na uzyskiwane pojemności sorpcyjne była temperatura karbonizacji i aktywacji. Wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji z 500 do 700°C efektywność usuwania NO₂ wyraźnie się zwiększała. Wpływ temperatury aktywacji był nieco bardziej zróżnicowany. W przypadku adsorbentów węglowych otrzymanych na drodze karbonizacji w temperaturze 500°C, a następnie poddanych aktywacji w dwóch wariantach temperaturowych zaobserwowano, że wzrostowi temperatury aktywacji towarzyszył nieznaczny spadek efektywności usuwania NO₂, gdy test adsorpcyjny prowadzono w warunkach suchych i wilgotnych poprzedzonych dodatkowo nawilżeniem złoża węglowego. Dla analogicznych adsorbentów węglowych uzyskanych z kwiatów rumianku poddanego karbonizacji w 700°C zaobserwowano odwrotną zależność. Przeprowadzone badania wykazały również, iż w trakcie adsorpcji NO₂ dochodzi do oddziaływań pomiędzy powierzchniowymi grupami funkcyjnymi o charakterze zasadowym i cząsteczkami gazu. Dla wszystkich adsorbentów węglowych zaobserwowano bowiem spadek zawartości tego typu ugrupowań na skutek adsorpcji gazu, szczególnie w warunkach wilgotnych.



Rysunek 1. Pojemności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku wobec tlenku azotu(IV) (K5/K7 - temperatura karbonizacji, odpowiednio 500/700 [°C]; A7/A8 - temperatura aktywacji fizycznej, odpowiednio 700/800 [°C]).

Przeprowadzone testy adsorpcyjne wykazały, iż pomimo mało korzystnych parametrów teksturalnych otrzymanych węgla aktywnych, maksymalna pojemność sorpcyjna wobec tlenku azotu(IV) prezentuje się bardzo korzystnie na tle innych adsorbentów opisanych dotąd w literaturze (Rys. 2) [16, 33-35].

Kontynuację badań nad otrzymywaniem węgla aktywnych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku przedstawiono w pracy [D-7]. W odróżnieniu od pracy [D-1], węgle aktywne otrzymane na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku przebadano pod kątem usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej, reprezentowanych przez błękit metylenowy i jod. W celu poprawy parametrów teksturalnych adsorbentów węglowych wykorzystano także metodę aktywacji chemicznej. Prekursor został poddany w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w dwóch temperaturach, tj. 500 i 700°C, a następnie aktywacji chemicznej za pomocą K_2CO_3 w temperaturze 750°C.

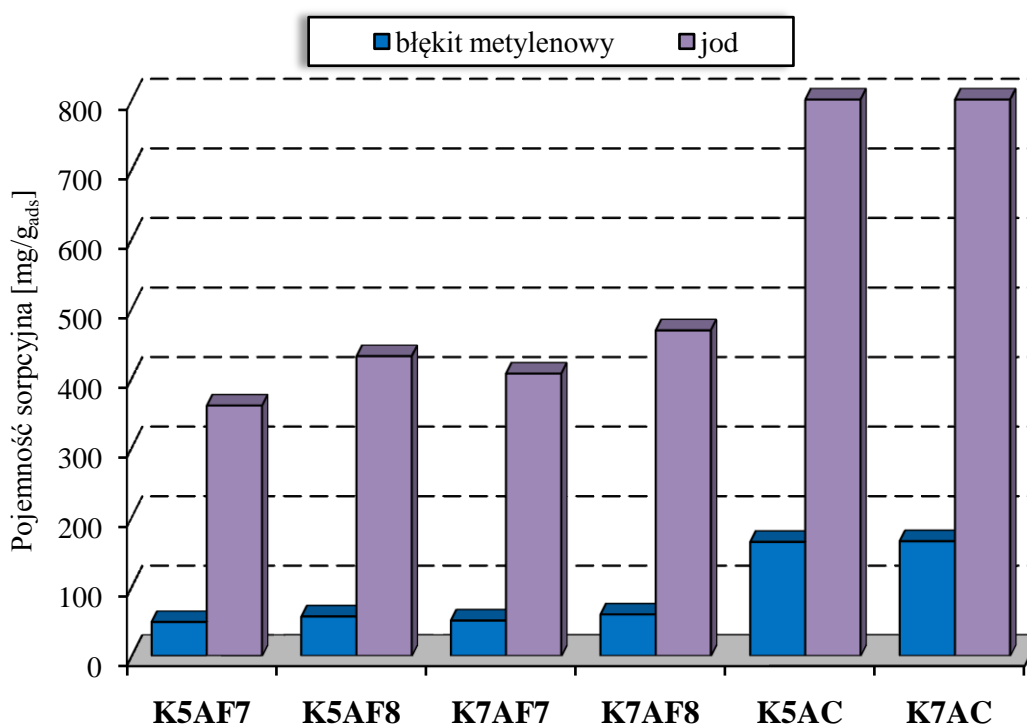


Rysunek 2. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej wobec tlenku azotu(IV) dla węgla aktywnego otrzymanego z koszyczków kwiatowych rumianku (K7A8) z danymi literaturowymi [16, 33-35].

Przeprowadzone badania wykazały, iż właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku zależą przede wszystkim od metody aktywacji. Aktywacja chemiczna pozwoliła na otrzymanie adsorbentów węglowych o kilkukrotnie większej powierzchni właściwej niż w przypadku produktów aktywacji fizycznej, mieszczącej się w przedziale od 297 do 321 m²/g. Mimo tego parametry teksturalne otrzymanych węgla aktywnych są nadal zdecydowanie mniej korzystne w porównaniu z adsorbentami dostępnymi w handlu [32,36]. Uzyskane w trakcie badań wyniki wykazały, że charakter chemiczny powierzchni, otrzymanych adsorbentów węglowych jest w znacznym stopniu uwarunkowany wariantem aktywacji. Wykazano, iż aktywacja chemiczna karbonizatów (w odróżnieniu od fizycznej) sprzyja generowaniu kwasowych grup funkcyjnych, których ilość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji. Węgla aktywowane za pomocą węglanu potasu posiadają na swojej powierzchni pewną ilość ugrupowań o charakterze zasadowym, jednak jest ich zdecydowanie mniej w porównaniu z węglami aktywowanymi CO₂.

Wyniki badań sorpcyjnych wykazały, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń ciekłych z wody jest uwarunkowana przede wszystkim wariantem aktywacji (Rys. 3),

który wpływa na parametry teksturalne otrzymanych materiałów. Zdecydowanie wyższe pojemności sorpcyjne odnotowano w przypadku adsorbentów otrzymanych poprzez aktywację chemiczną (AC). Jest to zapewne konsekwencją znacznie silniej rozwiniętej powierzchni właściwej i znacznie bardziej rozbudowanej struktury porowatej tych węgli.



Rysunek 3. Zdolności sorpcyjne węgli aktywnych otrzymanych poprzez aktywację fizyczną (AF) i chemiczną (AC) pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku wobec błękitu metylenowego i jodu (K5/K7 - temperatura karbonizacji, odpowiednio 500/700 [°C]; AF7/AF8 - temperatura aktywacji fizycznej, odpowiednio 700/800 [°C]).

Materiały aktywowane węglanem potasu są w stanie zaadsorbować ok. 165 mg błękitu metylenowego, podczas gdy dla węgli otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej (AF) uzyskiwane pojemności sorpcyjne są ponad dwukrotnie niższe. Na uwagę zasługuje również fakt, iż obok zdolności do pochłaniania zanieczyszczeń organicznych z wody, węgle aktywne otrzymane z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku, wykazują zdolność do usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych o rozmiarach zbliżonych do cząsteczki jodu (~1 nm). Najefektywniejszym adsorbentem (podobnie jak w przypadku błękitu metylenowego) okazał się węgiel aktywny K7AC otrzymany w wyniku karbonizacji prekursora

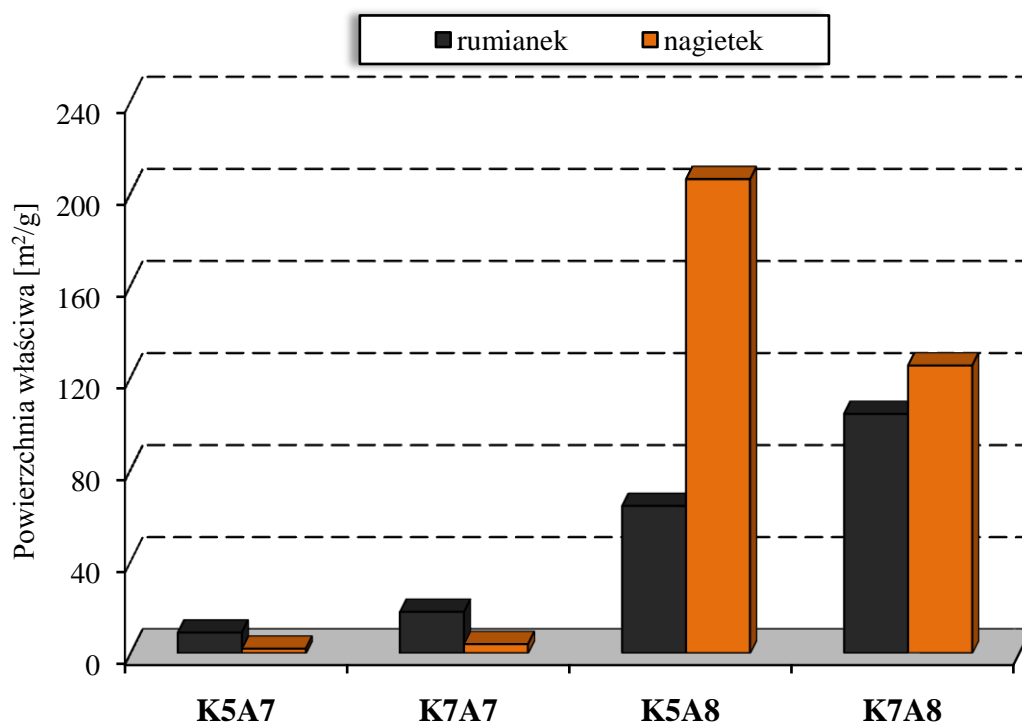
w temperaturze 700°C, a następnie aktywacji za pomocą węgla potasu w temperaturze 750°C.

Rezultaty badań przedstawione w pracach [D-1] i [D-7] potwierdziły przypuszczenia, że pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku mogą być z powodzeniem wykorzystywane do produkcji tanich adsorbentów węglowych, wykazujących dobre zdolności sorpcyjne zarówno wobec zanieczyszczeń gazowych, jak i ciekłych. Procedura wytwarzania efektywnych sorbentów z tego typu prekursora wymaga jednak dalszej optymalizacji.

Kolejnym prekursorem, który wykorzystano do produkcji adsorbentów węglowych były pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej kwiatów nagietka. Nagietek lekarski zawiera wiele cennych substancji aktywnych, dlatego też jest powszechnie wykorzystywany w przemyśle kosmetycznym oraz spożywczym. Ekstrakty z kwiatów nagietka lekarskiego przyspieszają gojenie się ran, a także działają przeciwzapalnie i przeciwobrzękowo [37,38]. Celem badań przedstawionych w pracy [D-2] było pozyskanie adsorbentów węglowych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej kwiatów nagietka. Uzyskane sorbenty węglowe poddano ocenie przydatności pod kątem usuwania zanieczyszczeń gazowych reprezentowanych przez tlenek azotu(IV) oraz zanieczyszczeń ciekłych reprezentowanych przez jod. Ze względu na niski stopień uwęglenia materiału wyjściowego (zaledwie 49% wag.) prekursor poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w dwóch wariantach termicznych (500 i 700°C), w atmosferze azotu przez okres 60 minut. Otrzymane karbonizaty poddano następnie klasycznej aktywacji fizycznej za pomocą tlenku węgla(IV) w temperaturze 700 i 800°C, przez okres 60 minut. Adsorbenty węglowe scharakteryzowano za pomocą analizy elementarnej i niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu, określono wartość pH ich wyciągów wodnych oraz oznaczono zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym.

Badania składu elementarnego wykazały, że otrzymane materiały węglowe charakteryzują się zdecydowanie wyższą zawartością węgla pierwiastkowego oraz substancji mineralnej w porównaniu z użytym do badań materiałem wyjściowym. Niestety podobnie jak to miało miejsce w przypadku rumianku [D-1] aktywacja fizyczna pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej kwiatów nagietka również nie pozwoliła na efektywne rozwinięcie struktury porowatej. Powierzchnia otrzymanych węgla waha się w przedziale 2 - 206 m²/g. Najsilniej rozwiniętą powierzchnią właściwą

i strukturą porowatą charakteryzował się węgiel otrzymany na drodze karbonizacji w temperaturze 500°C, a następnie aktywacji w temperaturze 800°C. Z kolei najmniej korzystnie pod tym względem prezentował się analogiczny węgiel, aktywowany w temperaturze o 100°C niższej. Parametry teksturalne węgli aktywnych omówionych w pracach [D-1] i [D-2] wskazują zatem, iż aktywacja fizyczna pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych powinna być prowadzona w temperaturze nie niższej niż 800°C. Niemniej wyniki przedstawione na Rys. 4 dowodzą, iż parametry teksturalne węgli aktywnych zależą w znacznym stopniu zarówno od rodzaju użytego do badań prekursora, jak i warunków termicznych aktywacji, przez co każdy z prekursorów wymaga indywidualnego podejścia przy ustalaniu najbardziej optymalnej procedury wytwarzania.

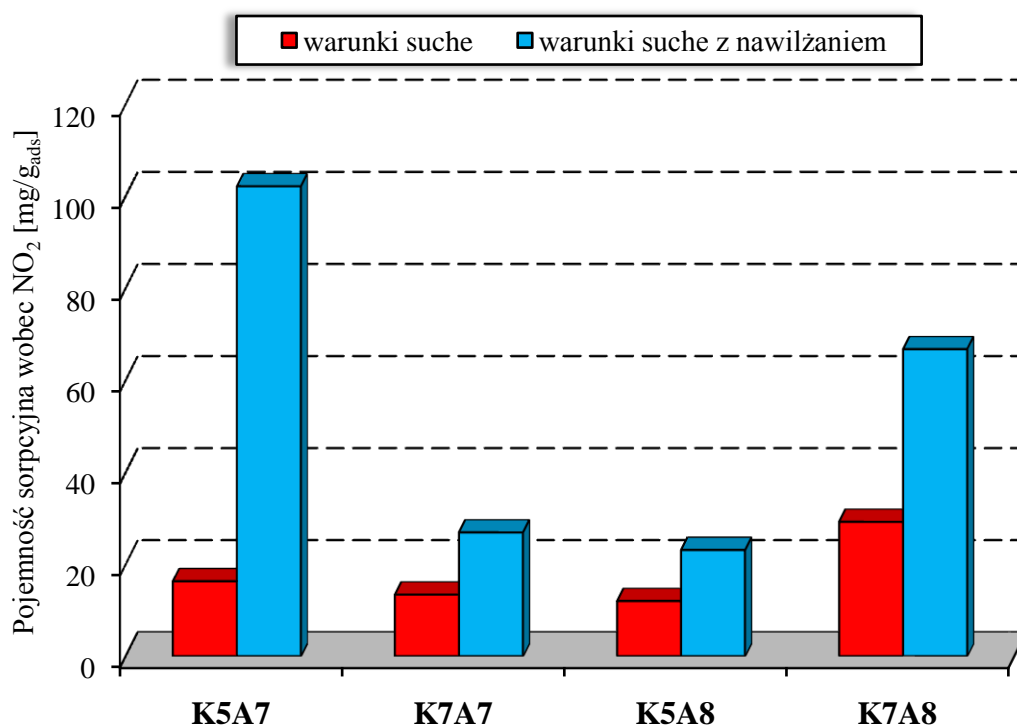


Rysunek 4. Powierzchnia właściwa węgli aktywnych otrzymanych poprzez aktywację fizyczną pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku i nagietka (K5/K7 - temperatura karbonizacji, odpowiednio 500/700 [°C]; A7/A8 - temperatura aktywacji fizycznej, odpowiednio 700/800 [°C]).

Z przeprowadzonych pomiarów pH oraz oznaczeń powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych wynika, że poprzez aktywację fizyczną kwiatów nagietka otrzymuje się adsorbenty węglowe o wyraźnie zasadowym charakterze powierzchni. Uzyskane

w ten sposób materiały posiadają na swojej powierzchni wyłącznie ugrupowania funkcyjne o charakterze zasadowym, których ilość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji i aktywacji. Należy też wspomnieć, iż adsorbenty węglowe pozyskane z kwiatów nagietka posiadają na swojej powierzchni ponad dwukrotnie więcej zasadowych grup funkcyjnych w porównaniu z analogicznymi próbkami otrzymanymi z koszyczków kwiatowych rumianku [D-1], co pozwalało zakładać, że mogą one być bardziej skuteczne przy usuwaniu zanieczyszczeń gazowych o charakterze kwasowym.

Wyniki testów sorpcyjnych wobec NO_2 wskazują, że największy wpływ na pojemności sorpcyjne w przypadku węgla otrzymanych z kwiatów nagietka mają warunki prowadzenia procesu (Rys. 5).



Rysunek 5. Pojemności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej kwiatów nagietka wobec tlenku azotu(IV) w warunkach suchych i w warunkach suchych z nawilżaniem (K5/K7 - temperatura karbonizacji, odpowiednio 500/700 [°C]; A7/A8 - temperatura aktywacji fizycznej, odpowiednio 700/800 [°C]).

Wszystkie węgle aktywne charakteryzowały się znacznie wyższą efektywnością w usuwaniu NO_2 , gdy proces adsorpcji poprzedzało 30-minutowe przepłukiwanie złoża adsorbenta strumieniem wilgotnego powietrza. Wynika to najprawdopodobniej

z wytworzenia filmu wodnego na powierzchni węgla aktywnych, którego obecność wpływa korzystnie na zdolność wiązania cząsteczek gazu [39,40]. Korzystny wpływ pary wodnej zaobserwowano przede wszystkim dla węgla otrzymanego poprzez karbonizację prekursora w temperaturze 500°C, a następnie aktywację karbonizatu w temperaturze 700°C (Rys. 5). Świadczy o tym fakt, że pojemność sorpcyjna próbki po uprzednim nawilżeniu złoża była ponad 6-krotnie wyższa niż dla warunków suchych. Należy również podkreślić, iż uzyskana pojemność 102,1 mg NO₂/g_{ads} jest wartością wyższą w porównaniu z licznymi adsorbentami opisanymi w literaturze [41-43].

Dodatkowo dla próbek uzyskanych w wyniku karbonizacji w temperaturze 500°C, a następnie aktywacji w temperaturze 700 i 800°C zastosowano trzeci wariant adsorpcji, tj. warunki wilgotne bez uprzedniego nawilżenia złoża. Wyniki tych badań przedstawiono w pracy pt. „*Węgla aktywne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania ditlenku azotu*” [D-4]. Jak wykazano ten wariant adsorpcji NO₂ pozwolił na osiągnięcie wyższych pojemności sorpcyjnych (odpowiednio 31,3 i 56,7 mg NO₂/g_{ads}) niż miało to miejsce podczas testów w warunkach suchych. Uzyskane wyniki nie były jednak tak korzystne jak w przypadku adsorpcji w warunkach suchych z wstępnym nawilżeniem złoża adsorbenta.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że węgle aktywne otrzymane z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej kwiatów nagietka obok zdolności do usuwania tlenu azotu(IV) z gazów odlotowych wykazują wysoką efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń nieorganicznych o rozmiarach zbliżonych do cząsteczek jodu. Wykazano również, że wzrost temperatury karbonizacji i aktywacji wpływa korzystnie na uzyskiwane pojemności sorpcyjne wobec tego typu zanieczyszczeń, co jest z kolei prawdopodobnie konsekwencją lepiej wykształconej struktury porowatej. Najskuteczniejszym adsorbentem okazał się węgiel otrzymany w wyniku karbonizacji kwiatów nagietka w temperaturze 700°C, a następnie aktywacji w temperaturze 800°C, którego pojemność sorpcyjna wobec jodu wynosi 957 mg/g_{ads}.

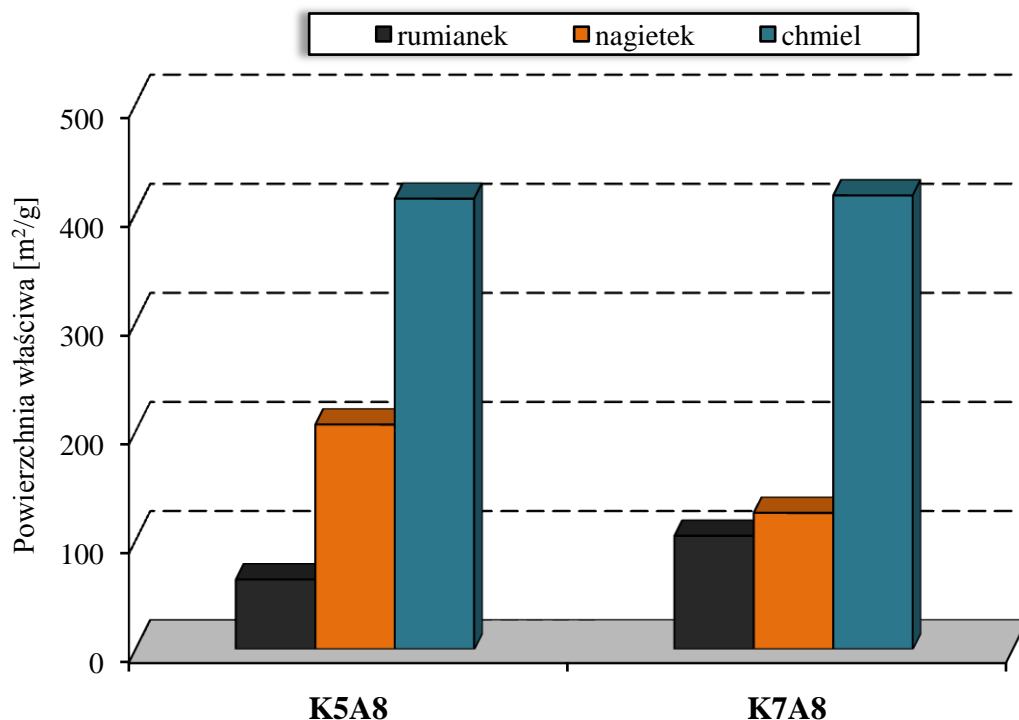
Podsumowując badania przedstawione w pracach [D-2] i [D-4] można stwierdzić, że klasyczna aktywacja fizyczna pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej kwiatów nagietka może być z powodzeniem wykorzystywana do produkcji efektywnych adsorbentów węglowych. Warty uwagi jest fakt, iż uzyskane pojemności sorpcyjne wobec jodu są porównywalne, a nawet wyższe w porównaniu z dostępnymi na rynku produktami komercyjnymi np. NORIT SX2, FILTRASORB 820, CWZ-22 [44].

W kolejnym etapie badań, jako prekursor do otrzymywania węgla aktywnych

została wykorzystana pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu. Na skalę przemysłową ekstrakt ten pozyskiwany jest w warunkach ekstrakcji nadkrytycznej za pomocą CO₂ [45]. Głównym odbiorcą ekstraktu pozyskiwanego z tego materiału jest przemysł browarniczy. Ponadto ze względu na swoje właściwości regenerujące i odprężające, ekstrakt z chmielu wykorzystywany jest również na szeroką skalę w preparatach przeznaczonych do pielęgnacji włosów, płynach do kąpieli, a także kremach i maseczkach do twarzy [46]. Powstające w wyniku tego procesu znaczne ilości odpadów stałych, stały się przesłanką do przeprowadzenia serii badań obejmujących preparatykę oraz ocenę właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych węgla aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu. W pracy zatytułowanej „*Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops*” opublikowanej w Journal of Thermal Analysis and Calorimetry otrzymano w pierwszej kolejności dwa karbonizaty w temperaturze 500 i 700°C, które następnie poddano aktywacji fizycznej za pomocą tlenu węgla(IV) w temperaturze 800°C, przez czas 60 minut. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych w ten sposób materiałów węglowych obejmowała: analizę elementarną i termogravimetryczną, badania teksturalne oraz określenie właściwości kwasowo-zasadowych. Z uzyskanych danych wynika, iż procesy karbonizacji i aktywacji szyszek chmielu (podobnie jak w przypadku kwiatów nagietka) przyczyniają się do wyraźnego wzrostu zawartości węgla pierwiastkowego, na skutek aromatyzacji struktury węglowej, a także do znacznego wzrostu zawartości substancji mineralnej o charakterze zasadowym (21,9 - 36,6% wag.) co może sugerować, iż materiały te mogą okazać się skutecznymi adsorbentami zanieczyszczeń gazowych o charakterze kwasowym.

Przeprowadzone badania teksturalne wykazały, że węgle otrzymane z pozostałości po ekstrakcji szyszek chmielowych charakteryzują się najsilniej rozwiniętą powierzchnią właściwą (413 i 416 m²/g) i objętością porów (0,2 cm³/g), z dotychczas omówionych materiałów węglowych (Rys. 6), uzyskanych zarówno na drodze aktywacji fizycznej, jak i chemicznej. Węgłe te wykazują ponadto najbardziej mikroporowaty charakter struktury, gdyż mikropory stanowią ponad 60% wszystkich porów. Podobnie jak to miało miejsce dla węgla otrzymanych z rumianku i nagietka, uzyskane materiały charakteryzowały się wyraźnie zasadowym charakterem powierzchni, co predysponuje je do usuwania gazów o charakterze kwasowym. Tak silnie zasadowy charakter jest konsekwencją wysokiej zawartości substancji mineralnej

oraz generowaniu licznych grup funkcyjnych w wyniku działania wysokiej temperatury i czynnika aktywującego jakim był CO₂ [33,41].



Rysunek 6. Powierzchnia właściwa węgla aktywnych otrzymanych poprzez aktywację fizyczną pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej koszyczków kwiatowych rumianku, kwiatów nagietka i szyszek chmielu (K5/K7 - temperatura karbonizacji, odpowiednio 500/700 [°C]; A8 - temperatura aktywacji fizycznej 800 [°C]).

Badania termograwimetryczne wykazały, że otrzymane węgle aktywne charakteryzują się dość wysoką stabilnością termiczną. W przebiegu krzywych DTG obu węgli można wyróżnić 3 minima. Pierwsze z nich związane z utratą zaadsorbowanej wody jest położone w przedziale temperatur około 129 - 132°C. Drugi wyraźny ubytek masy obu węgli występuje dopiero w temperaturze ok. 480°C i jest on najprawdopodobniej spowodowany dekompozycją tlenowych ugrupowań funkcyjnych. Trzecie minimum występuje powyżej 700°C i jest ono związane zarówno z rozkładem grup funkcyjnych, jak również częściowym zgazowaniem najmniej stabilnych termicznie fragmentów struktury węglowej. Dość wysoka stabilność termiczna otrzymanych węgli aktywnych jest bardzo korzystna ze względu na fakt, że stwarza to możliwość ich wykorzystania do usuwania zanieczyszczeń gazowych w podwyższonej temperaturze.

Kolejny etap badań opisany w pracach [D-4] i [D-6] dotyczył adsorpcji tlenku azotu(IV) na węglach aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu. Badania sorpcyjne prowadzono w warunkach suchych i wilgotnych. Przeprowadzone pomiary wykazały, iż pomimo słabo rozwiniętej powierzchni właściwej, otrzymane adsorbenty węglowe wykazywały wysoką skuteczność w usuwaniu tlenku azotu(IV) ze strumienia powietrza, przy czym wszystkie materiały węglowe charakteryzowały się wyższymi pojemnościami sorpcyjnymi podczas adsorpcji prowadzonej w obecności pary wodnej. Otrzymane adsorbenty węglowe były w stanie zaadsorbować (w zależności od warunków adsorpcji) od 14,2 do 72,1 mg NO₂/g_{ads}. Znacznie wyższe pojemności sorpcyjne uzyskiwane warunkach wilgotnych są najprawdopodobniej wynikiem reakcji pary wodnej z cząsteczkami NO₂, która prowadzi do otrzymania kwasu azotowego(III) i kwasu azotowego(V), przez co zwiększa się pojemność sorpcyjna otrzymanych adsorbentów węglowych [30,43]. Dodatkowo obecne w substancji mineralnej tlenki metali mogą również reagować z cząsteczkami NO₂ przyczyniając się tym samym do zwiększenia pojemności sorpcyjnych węgla aktywnych [39].

Obok klasycznej aktywacji fizycznej do produkcji adsorbentów węglowych wykorzystana została także tzw. aktywacja bezpośrednia, podczas której etapy karbonizacji i aktywacji zachodzą równocześnie [8,47]. W porównaniu z aktywacją dwuetapową, aktywacja bezpośrednia jest więc procesem korzystnym zarówno pod względem ekonomicznym jak i ekologicznym [48]. Dlatego też w pracy [D-6] przeprowadzono syntezę węgla aktywnego na drodze bezpośredniej aktywacji szyszek chmielu za pomocą CO₂ w temperaturze 750°C, przez okres 60 minut. Badania te wykazały, że otrzymany materiał węglowy odznacza się wyraźnie zasadowym charakterem powierzchni (pH = 9,8) oraz porównywalną (a w niektórych przypadkach nawet większą) powierzchnią właściwą (242 m²/g) w porównaniu z adsorbentami otrzymanymi na drodze klasycznej aktywacji fizycznej. Niestety wyniki testów adsorpcyjnych wykazały, iż otrzymany w ten sposób węgiel aktywny jest w stanie zaadsorbować około 2-krotnie mniej cząsteczek NO₂, niż węgle aktywowane dwuetapowo. Podobnie jak to miało miejsce dla wcześniej omawianych materiałów proces adsorpcji przebiegał efektywniej, gdy prowadzony był ze strumienia wilgotnego powietrza, o czym świadczą 3-krotnie wyższe pojemności sorpcyjne wobec NO₂.

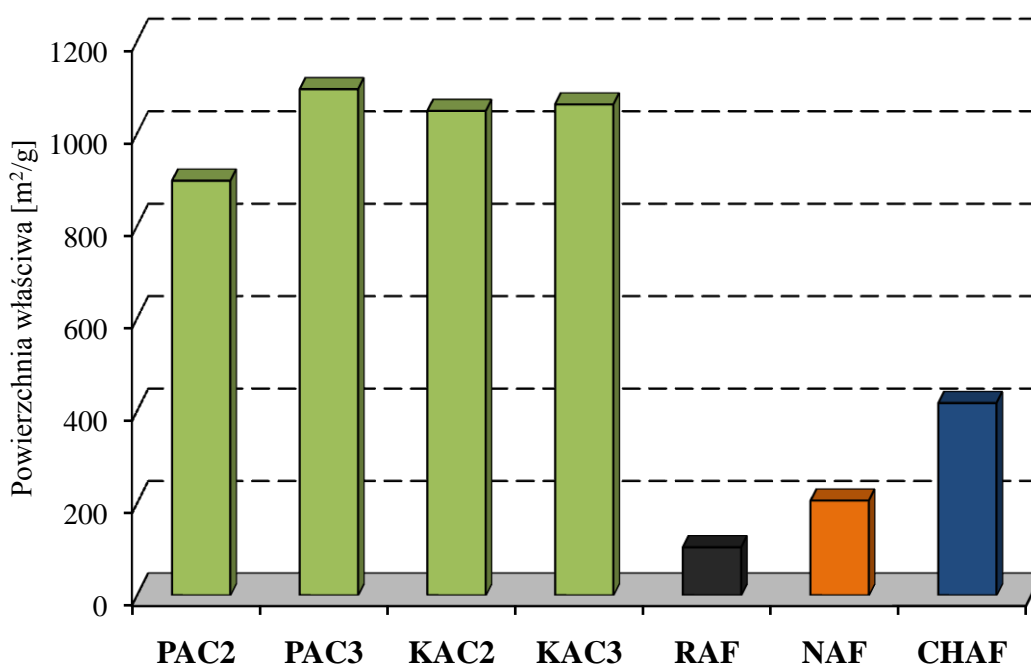
Badania przedstawione w pracach [D-1] - [D-4], [D-6] oraz [D-7] wykazały jak istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne węgla aktywnych

otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji surowców roślinnych mają warunki termiczne procesu aktywacji, dobór prekursora oraz warunki prowadzenia procesów adsorpcyjnych. Ponadto wykazano, że słabo rozwinięta powierzchnia właściwa i struktura porowata węgla aktywnych nie przekreśla ich jako potencjalnych adsorbentów gazów toksycznych. Przeprowadzone badania potwierdziły bowiem, że istotny wpływ na zdolności sorpcyjne wobec NO_2 ma również charakter kwasowo-zasadowy powierzchni i obecność substancji mineralnej w strukturze węgla.

W kolejnym etapie badań podjęto próbę otrzymania adsorbentów węglowych o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i strukturze mikroporowatej, a także wysokich pojemnościach sorpcyjnych zarówno wobec zanieczyszczeń gazowych, jak i ciekłych. Do produkcji węgla aktywnych wykorzystano aktywację chemiczną. Wyniki tych badań przedstawiono w pracy [D-5] zatytułowanej „*Production of new activated bio-carbons by chemical activation of residues after supercritical extraction of hops*” opublikowanej w Environmental Research. Jako prekursor węgla aktywnych wykorzystano pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu. Materiał wyjściowy podzielono na dwie części, z których jedną poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w temperaturze 500°C , a następnie aktywacji chemicznej za pomocą węgla sodu w temperaturze 750°C , przez okres 45 minut. Pozostałą część materiału wyjściowego poddano klasycznej aktywacji chemicznej (z pominięciem etapu karbonizacji), także za pomocą węgla sodu w temperaturze 700°C , przez okres 45 minut. W pracy zastosowano dwa stosunki impregnacji węglan sodu : prekursor/karbonizat, tj. 2:1 i 3:1.

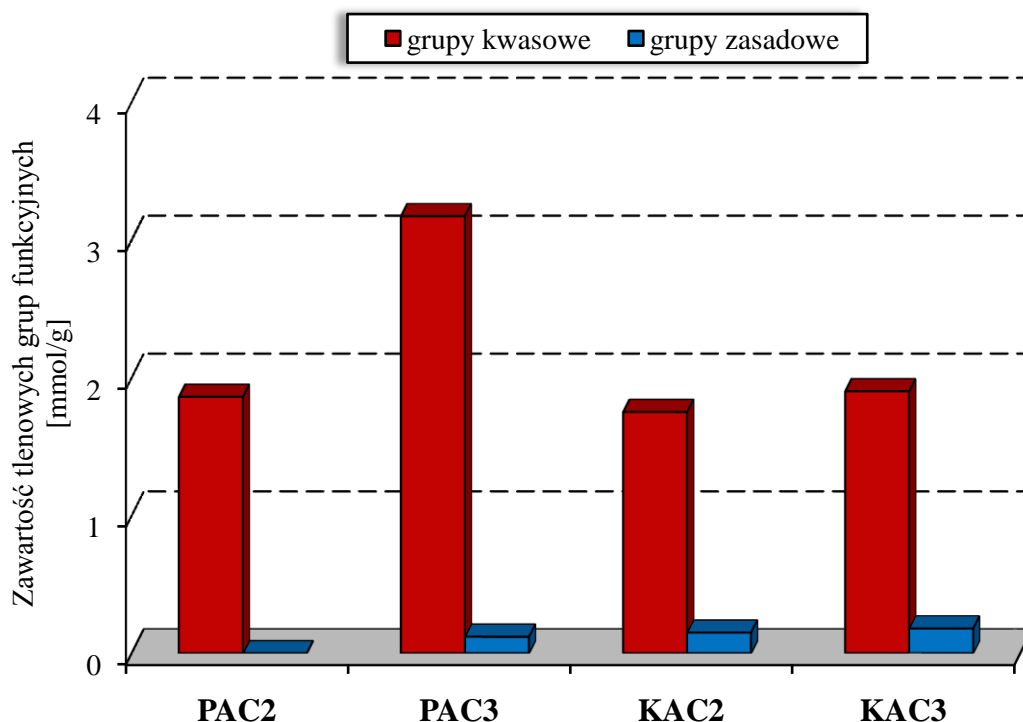
Przeprowadzone badania wykazały, że aktywacja chemiczna pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu pozwala na znacznie bardziej efektywne rozwinięcie powierzchni właściwej i struktury porowatej otrzymanych adsorbentów węglowych w porównaniu do aktywacji fizycznej [D-4] i bezpośredniej [D-6] tego prekursora (Rys. 7). Najsilniej rozwiniętą powierzchnią właściwą spośród wszystkich próbek ($1095 \text{ m}^2/\text{g}$) charakteryzował się węgiel uzyskany przez aktywację prekursora, dla którego zastosowano wyższy stosunek impregnacji (3:1). Z uzyskanych danych wynika, że parametry teksturalne wytworzonych adsorbentów węglowych są tylko w niewielkim stopniu uwarunkowane stosunkiem wagowym zastosowanego czynnika aktywującego do prekursora, a w szczególności karbonizatu, gdzie różnica pomiędzy próbkami wynosiła zaledwie $14 \text{ m}^2/\text{g}$. Mając na uwadze względy ekonomiczne i ekologiczne stosowanie wyższego stosunku reagentów jest więc nieuzasadnione.

Należy również wspomnieć, że węgle otrzymane w wyniku aktywacji chemicznej pozostałości po ekstrakcji chmielu wykazują najbardziej mikroporowaty charakter struktury spośród wszystkich uzyskanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej materiałów węglowych. Świadczy o tym fakt, że udział mikroporów w całkowitej objętości porów mieści się w przedziale od 75 do 80%.



Rysunek 7. Powierzchnia właściwa węgli aktywnych otrzymanych poprzez aktywację chemiczną (AC) pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu (PAC2, PAC3, KAC2, KAC3; P - aktywacja prekursora, K - aktywacja karbonizatu; 2;3 - stosunek impregnacji [D-5]) oraz przez aktywację fizyczną koszyczków kwiatowych rumianku (RAF, [D-1]), kwiatów nagietka (NAF, [D-2]) i szyszek chmielu (CHAF, [D-3]).

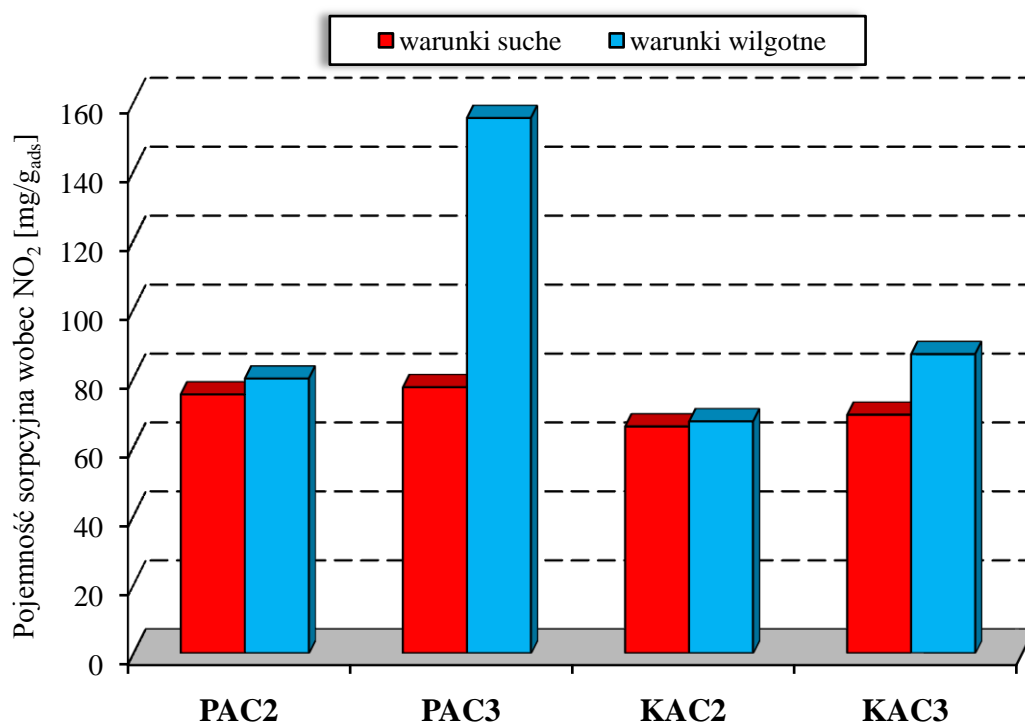
Niezależnie od warunków aktywacji otrzymane węgle aktywne wykazywały podobne właściwości kwasowo-zasadowe. W przypadku każdego z nich zaobserwowano wyraźną przewagę ugrupowań kwasowych nad zasadowymi (Rys. 8), przy czym dla węgla otrzymanego na drodze aktywacji chemicznej prekursora przy niższym stosunku impregnacji węglan sodu : prekursor były to jedyne ugrupowania funkcyjne. Najbardziej kwasowy charakter powierzchni (pH = 2,8), a zarazem najwięcej grup o charakterze kwasowym (3,17 mmol/g) posiadał na swojej powierzchni węgiel PAC2 otrzymany przez aktywację chemiczną prekursora przy stosunku wagowym aktywator/prekursor 3:1.



Rysunek 8. Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym dla węgla aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu (PAC - aktywacja chemiczna prekursora; KAC - aktywacja chemiczna karbonizatu; 2;3 stosunek impregnacji węglan sodu : prekursor/karbonizat, odpowiednio 2:1 i 3:1).

W kolejnym etapie badań uzyskane sorbenty węglowe poddano ocenie przydatności pod kątem usuwania zanieczyszczeń gazowych o charakterze kwasowym (NO_2) ze strumienia powietrza oraz nieorganicznych (jod) i organicznych (błękit metylenowy) zanieczyszczeń z roztworów wodnych.

Wyniki testów adsorpcyjnych wykazały, że otrzymane węgle aktywne charakteryzują się bardzo dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec tlenku azotu(IV). Świadczy o tym fakt, że pojemności sorpcyjne uzyskane w warunkach suchych wynoszą od 65,8 do 77,2 $\text{mg NO}_2/\text{g}_{\text{ads}}$, a w warunkach wilgotnych od 67,3 do 155,3 $\text{mg NO}_2/\text{g}_{\text{ads}}$ (Rys. 9). Należy zaznaczyć, że węgiel aktywny PAC3 otrzymany na drodze aktywacji chemicznej prekursora przy wyższym stosunku impregnacji, okazał się najbardziej efektywnym adsorbentem spośród wszystkich przebadanych w ramach pracy doktorskiej materiałów węglowych. Pojemność sorpcyjna tego węgla w warunkach suchych wynosi 77,2 a w wilgotnych 155,3 $\text{mg NO}_2/\text{g}_{\text{ads}}$.



Rysunek 9. Pojemności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu wobec tlenku azotu(IV) w warunkach suchych i wilgotnych (PAC - aktywacja chemiczna prekursora; KAC - aktywacja chemiczna karbonizatu; 2;3 stosunek impregnacji węglan sodu : prekursor/karbonizat, odpowiednio 2:1 i 3:1).

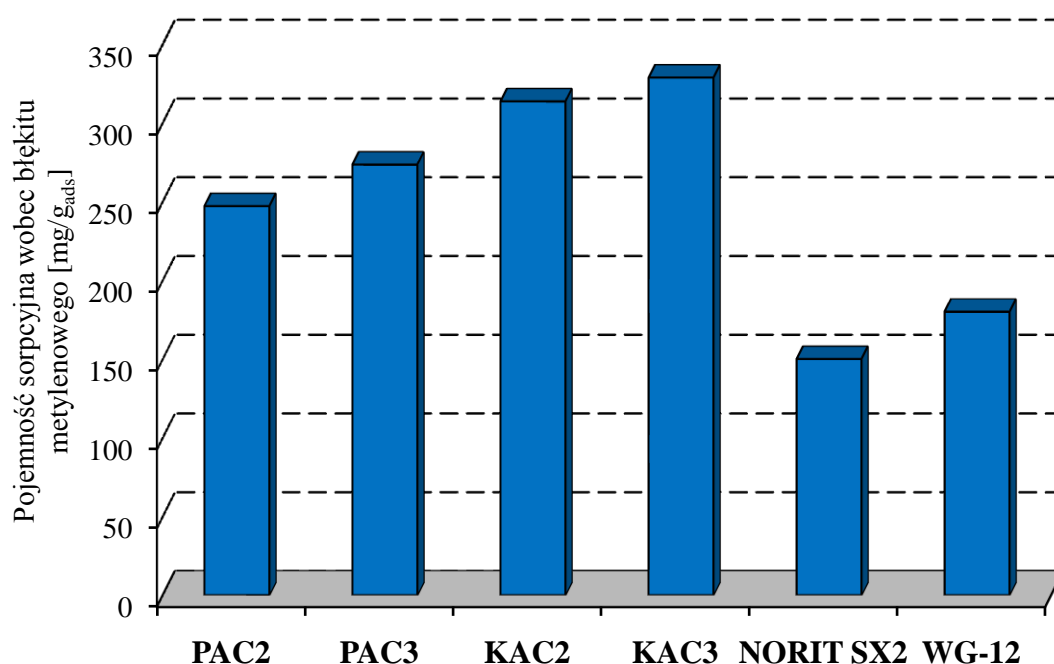
Należy również podkreślić, iż na dzień dzisiejszy są to najwyższe pojemności sorpcyjne wobec NO_2 odnotowane w literaturze przedmiotu dla adsorbentów węglowych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych.

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku próbek otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej ([D-1], [D-2], [D-4], [D-6]) pewien wpływ na uzyskiwane pojemności sorpcyjne miały warunki prowadzenia procesu adsorpcji. Dla wszystkich próbek wyższe pojemności sorpcyjne można zaobserwować podczas adsorpcji prowadzonej w obecności pary wodnej. Korzystny wpływ pary wodnej jest jednak mniej widoczny niż w przypadku sorbentów uzyskanych na drodze aktywacji fizycznej. Wyjątek stanowi węgiel PAC3 w przypadku którego pojemność sorpcyjna w warunkach wilgotnych jest dwukrotnie wyższa niż w warunkach suchych. Wysokie pojemności sorpcyjne badanych adsorbentów węglowych (przy niewielkiej zawartości powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze zasadowym) są najprawdopodobniej wynikiem ich dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej oraz struktury porowatej. Z danych literaturowych wynika bowiem, że materiały posiadające w swej strukturze

mikropory oraz mezopory o rozmiarach od 5 do 10 nm są bardzo efektywne w usuwaniu zanieczyszczeń gazowych [49,50].

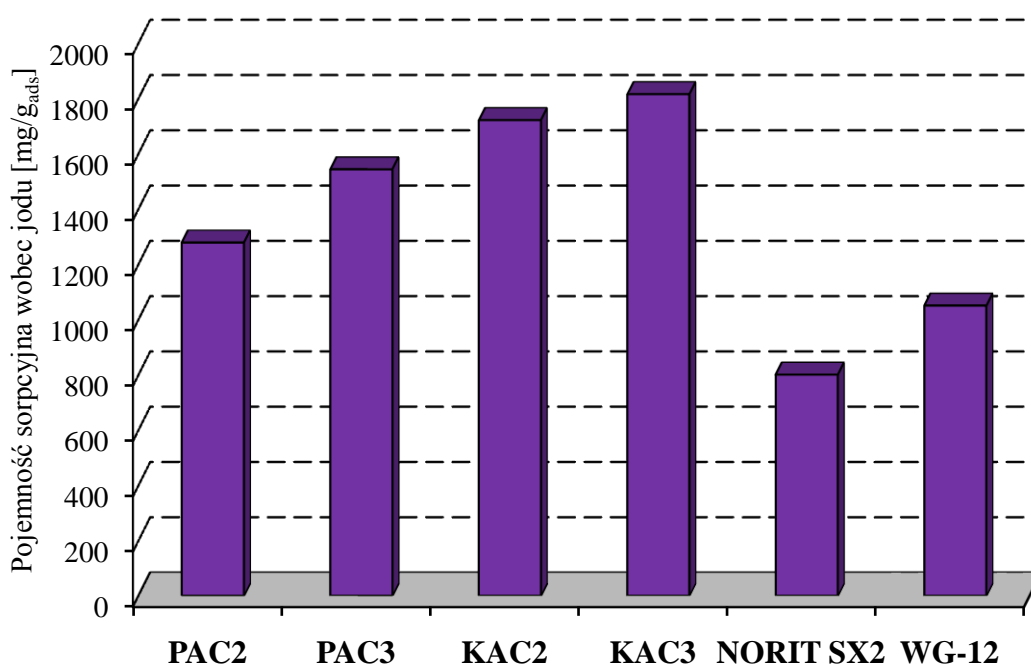
W kolejnym etapie badań adsorbenty otrzymane na drodze aktywacji chemicznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu poddano ocenie przydatności pod kątem usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej. Wyniki testów adsorpcyjnych wykazały, że otrzymane węgle aktywne obok zdolności do pochłaniania zanieczyszczeń gazowych (NO₂) wykazywały również wysoką skuteczność w usuwaniu organicznych (błękit metylenowy) i nieorganicznych (jod) zanieczyszczeń z wody (Rys. 10 i 11).

Najefektywniejszym adsorbentem wobec obu typów zanieczyszczeń okazał się węgiel otrzymany na drodze aktywacji chemicznej karbonizatu, dla którego zastosowano wyższy stosunek impregnacji. Skuteczność usuwania błękitu metylenowego i jodu jest uwarunkowana przede wszystkim wariantem aktywacji o czym świadczy fakt, iż próbki uzyskane w wyniku aktywacji chemicznej karbonizatu charakteryzują się wyższą pojemnością sorpcyjną wobec obu zanieczyszczeń. Ponadto można stwierdzić, iż pewien wpływ na uzyskiwane pojemności sorpcyjne ma stosunek impregnacji czynnikiem aktywującym. Wraz ze wzrostem stosunku impregnacji zwiększa się bowiem efektywność usuwania błękitu metylenowego i jodu, przy czym większy wzrost odnotowano dla próbek otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej prekursora. Jest to zapewne związane z faktem, że próbka aktywowana przy stosunku wagowym 3:1 charakteryzuje się nieco bardziej korzystnymi parametrami teksturalnymi, niż analogiczny materiał aktywowany przy niższym stosunku aktywator/prekursor.



Rysunek 10. Porównanie pojemności sorpcyjnych węgli aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej szyszek chmielu oraz produktów komercyjnych wobec błękitu metylenowego (PAC - aktywacja chemiczna prekursora; KAC - aktywacja chemiczna karbonizatu; 2;3 stosunek impregnacji węglan sodu : prekursor/karbonizat, odpowiednio 2:1 i 3:1).

Jak wspomniano wcześniej w przypadku próbek uzyskanych w wyniku aktywacji karbonizatu różnica w parametrach teksturalnych była minimalna, co znajduje odzwierciedlenie w zdolnościach sorpcyjnych tych materiałów. Należy również zaznaczyć, że otrzymane adsorbenty węglowe charakteryzują się zdecydowanie wyższą efektywnością w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody w porównaniu z dostępnymi na rynku produktami komercyjnymi takimi jak: NORIT SX2 czy WG-12.

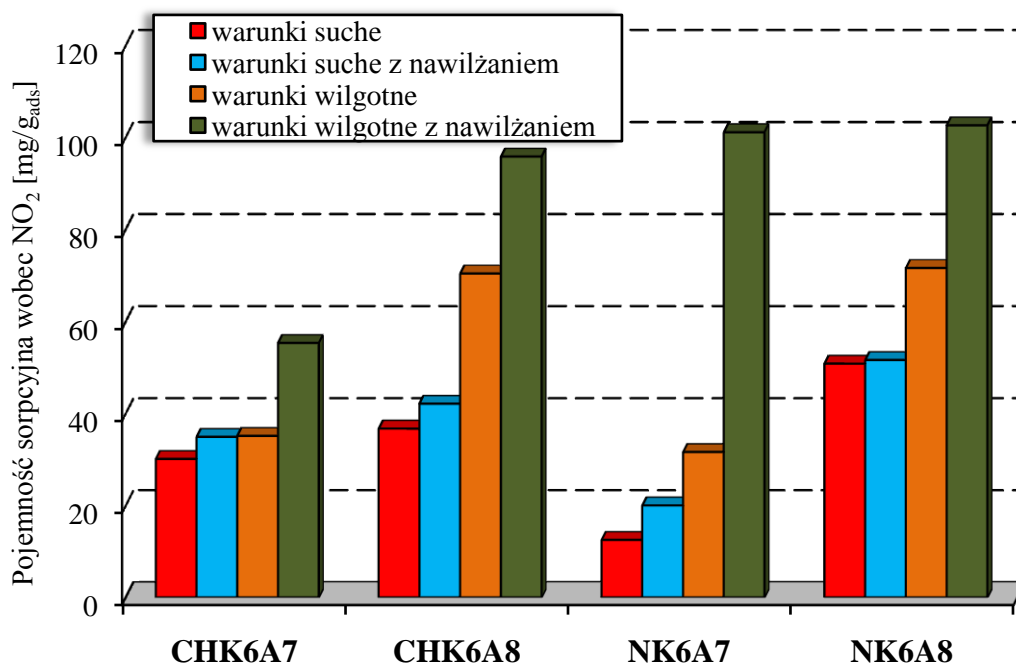


Rysunek 11. Porównanie pojemności sorpcyjnych węgli aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej szyszek chmielu oraz produktów komercyjnych wobec jodu (PAC - aktywacja chemiczna prekursora; KAC - aktywacja chemiczna karbonizatu; 2;3 stosunek impregnacji węglan sodu : prekursor/karbonizat, odpowiednio 2:1 i 3:1).

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że aktywacja chemiczna pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu, umożliwia produkcję efektywnych i zarazem uniwersalnych adsorbentów węglowych, wykazujących wysoką skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń zarówno z fazy gazowej, jak i ciekłej. W związku z tym, dalsze badania nad produkcją węgli aktywnych z pozostałości poekstrakcyjnych, powinny być skoncentrowane przede wszystkim na optymalizacji tego wariantu aktywacji.

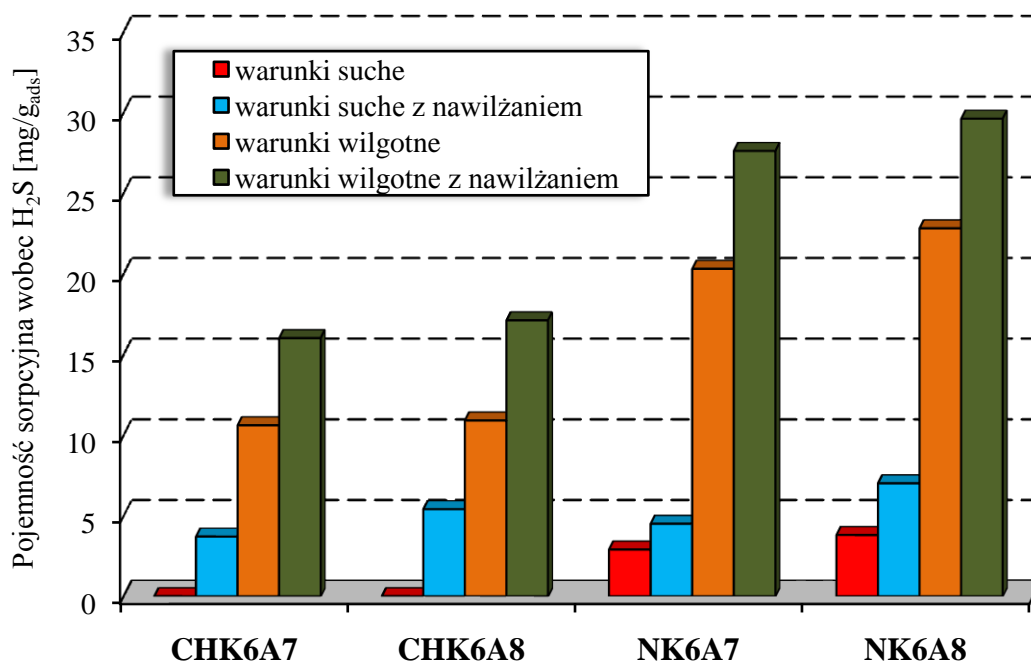
WYNIKI BADAŃ PRZEPROWADZONYCH W TRAKCIE REALIZACJI PRACY DOKTORSKIEJ, KTÓRE NIE ZOSTAŁY JESZCZE OPUBLIKOWANE

Kolejny etap badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej obejmował produkcję węgla aktywnych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu i kwiatów nagietka oraz ocenę ich przydatności pod kątem usuwania NO_2 i H_2S . Wyniki tych badań przedstawiono w pracy pt. „ *NO_2 and H_2S removal from gas streams using activated bio-carbons prepared from residue after supercritical extraction of raw plants*”, która w chwili obecnej znajduje się w recenzjach. Badania te wykazały, że sorbenty otrzymane w wyniku pirolizy w temperaturze 600°C , a następnie aktywacji w temperaturze 700 i 800°C pomimo słabo rozwiniętej powierzchni właściwej ($24 - 189 \text{ m}^2/\text{g}$) i struktury porowatej ($0,05 - 0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$) wykazują wysoką skuteczność w usuwaniu gazowych zanieczyszczeń o charakterze kwasowym, szczególnie wobec tlenu azotu(IV) (Rys. 12).



Rysunek 12. Pojemności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu (CH) i kwiatów nagietka (N) wobec tlenu azotu(IV) (K6- temperatura karbonizacji, $600 [^\circ\text{C}]$; A7/A8 - temperatura aktywacji fizycznej, odpowiednio $700/800 [^\circ\text{C}]$).

Pojemność sorpcyjna wobec NO_2 w zależności od wariantu adsorpcji mieściła się w przedziale od 12,5 $\text{mg NO}_2/\text{g}_{\text{ads}}$ w warunkach suchych do 102,6 $\text{mg NO}_2/\text{g}_{\text{ads}}$ w warunkach wilgotnych z uprzednim nawilżeniem złoża węglowego. Niestety w przypadku siarkowodoru uzyskano mniej satysfakcjonujące wyniki o czym świadczy fakt, że pojemność sorpcyjna w zależności od warunków sorpcyjnych obejmowała przedział od 2,9 do 29,6 $\text{mg H}_2\text{S}/\text{g}_{\text{ads}}$ (Rys. 13). Należy również wspomnieć, że bardziej skuteczne w sorpcji obydwu gazów toksycznych okazały się węgle otrzymane z nagietka, zwłaszcza próbka aktywowana w wyższej temperaturze, tj. 800°C.



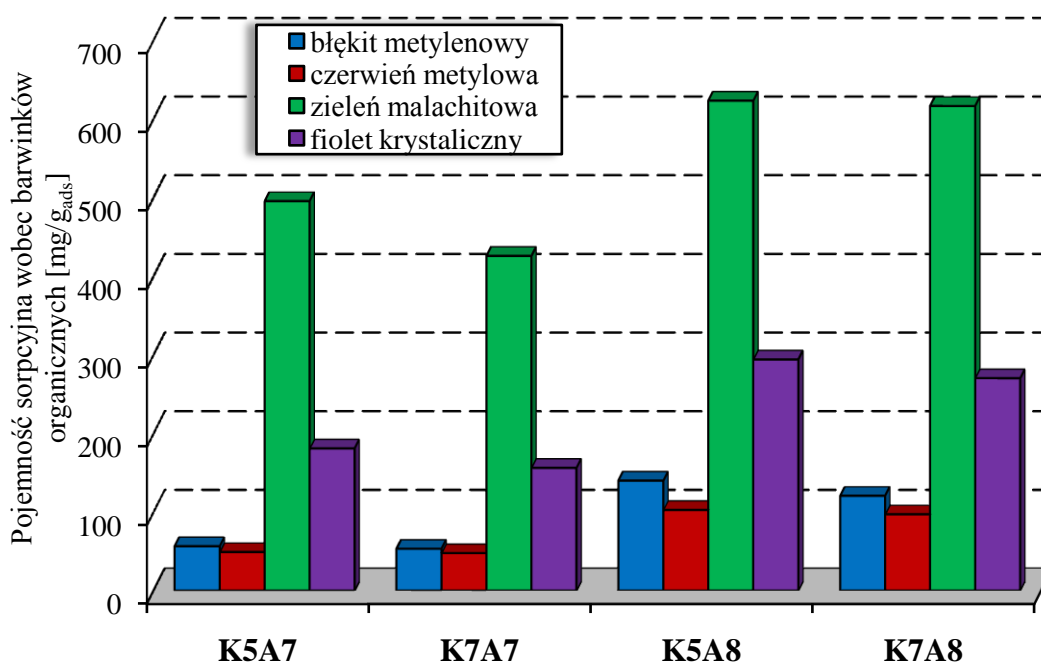
Rysunek 13. Pojemności sorpcyjne węgli aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu (CH) i kwiatów nagietka (N) wobec siarkowodoru (K6 - temperatura karbonizacji, 600 [°C]; A7/A8 - temperatura aktywacji fizycznej, odpowiednio 700/800 [°C]).

Węgły aktywne otrzymane na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych przebadano również pod kątem zdolności do usuwania barwników organicznych z fazy ciekłej. Związki tego typu stanowią bowiem poważne zagrożenie dla zdrowia organizmów wodnych i człowieka ze względu na fakt, że nie ulegają biodegradacji, a ponadto wywierają mutageny i kancerogeny wpływ na organizmy żywe. Błękit metylenowy należy do jednych z najpopularniejszych barwników wykorzystywanych do barwienia drewna, wełny czy jedwabiu. Z kolei czerwień metylowa jest szeroko stosowana w przemyśle tekstylnym. W przypadku

połknięcia/wdychania obydwu te związki organiczne powodują podrażnienia układu pokarmowego, oczu i skóry [51,52]. Kolejnym barwnikiem wykorzystywanym na szeroką skalę w różnych gałęziach przemysłu jest zieleń malachitowa. Ze względu na swoje właściwości grzybobójcze i antyseptyczne, barwnik ten wykorzystywany jest w akwarystyce do zwalczania chorób ryb. Kolejnym barwnikiem syntetycznym z grupy związków trifenylometanowych (podobnie jak zieleń malachitowa) jest fiolet krystaliczny. Pomimo, iż związek ten jest toksyczny, jest on szeroko stosowany jako środek bakteriobójczy, przeciwgrzybiczny czy dermatologiczny [53].

Rezultaty badań nad usuwaniem wyżej wymienionych barwników organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych otrzymanych z kwiatów nagietka przedstawiono w pracy pt. *„Removal of organic dyes from aqueous solution by activated carbons prepared from residue after supercritical extraction of marigold”*, która znajduje się obecnie w recenzjach. Do analizy procesu adsorpcji związków organicznych na adsorbentach węglowych wykorzystano dwa modele, tj. Langmuira i Freundlicha. Modele te pozwalają w łatwy sposób na określenie mechanizmu oddziaływań zachodzących pomiędzy cząsteczkami adsorbatów oraz powierzchnią/strukturą adsorbentów [54,55].

Przeprowadzone badania wykazały, że węgle otrzymane z pozostałości po ekstrakcji nagietka charakteryzują się bardzo zróżnicowanymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec poszczególnych zanieczyszczeń organicznych (Rys. 14). Na uwagę zasługują szczególnie wysokie pojemności sorpcyjne uzyskane w przypadku fioletu krystalicznego (155 - 294 mg/g_{ads}) i zieleni malachitowej (495 - 623 mg/g_{ads}). Zdecydowanie mniejsza skuteczność sorpcji obserwowana w przypadku czerwieni metylowej i błękitu metylenowego może wynikać z faktu, iż barwniki o większej masie cząsteczkowej (zieleń malachitowa i fiolet krystaliczny) adsorbowały się szybciej, a ich sorpcja miała miejsce głównie na powierzchni węgla aktywnych, podczas gdy cząsteczki czerwieni metylowej oraz błękitu metylenowego ze względu na mniejsze rozmiary mogły się gromadzić wewnątrz porów adsorbentów. W przypadku wszystkich badanych barwników organicznych lepszym dopasowaniem do danych eksperymentalnych okazał się model Langmuira, co pozwala przypuszczać, iż mamy do czynienia z tworzeniem się monowarstwy adsorpcyjnej na powierzchni węgla aktywnych [56].



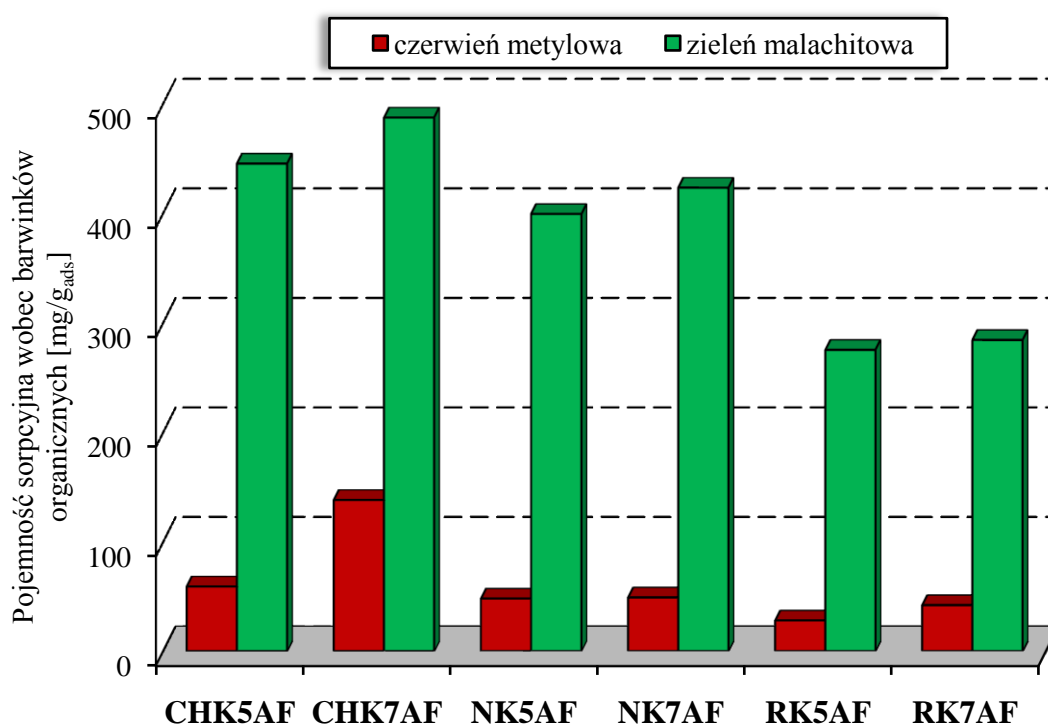
Rysunek 14. Pojemności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej kwiatów nagietka wobec barwników organicznych (K5/K7 - temperatura karbonizacji, odpowiednio 500/700 [°C]; A7/A8 - temperatura aktywacji fizycznej, odpowiednio 700/800 [°C]).

W trakcie tych badań wykazano również, że istnieje wyraźna zależność pomiędzy zawartością substancji mineralnej i zasadowych grup funkcyjnych, a efektywnością sorpcji zanieczyszczeń organicznych. Węgla aktywne charakteryzujące się znacznie wyższą zawartością domieszek nieorganicznych, a także posiadające na swojej powierzchni więcej zasadowych grup funkcyjnych, wykazują znacznie lepsze zdolności sorpcyjne wobec każdego z adsorbowanych barwników organicznych.

Kolejnym etapem badań było określenie wpływu rodzaju prekursora na zdolności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych wobec barwników organicznych. Rezultaty badań nad usuwaniem czerwieni metylowej i zieleni malachitowej za pomocą węgla otrzymanych z chmielu, rumianku i nagietka zostały zaprezentowane na XXXVI Międzynarodowym Sympozjum im. Bolesława Krzysztofika „AQUA” i opracowane w ramach pracy pokonferencyjnej pt. „*Usuwanie barwników organicznych za pomocą adsorbentów węglowych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych*”. Badania przeprowadzono na węglach aktywnych otrzymanych

w wyniku klasycznej aktywacji fizycznej, obejmującej uprzednią karbonizację prekursorów w temperaturze 500 i 700°C, a następnie aktywację otrzymanych karbonizatów za pomocą CO₂ w temperaturze 700°C. W trakcie badań wykazano, że najwyższą efektywnością w usuwaniu obydwu barwników organicznych charakteryzowały się węgle aktywne, dla których prekursorem była pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu (Rys. 15).

Najsukuteczniejszym adsorbentem okazał się węgiel aktywny CHK7AF otrzymany na drodze karbonizacji szyszek chmielu w temperaturze 700°C, a następnie aktywacji uzyskanego karbonizatu za pomocą CO₂, który był w stanie zaadsorbować 138 mg/g_{ads} czerwieni metylowej i aż 487 mg/g_{ads} zieleni malachitowej. Najmniej korzystnie pod tym względem prezentował się węgiel RK5AF, otrzymany z rumianku poddanego karbonizacji w 500°C. Jego pojemności sorpcyjne wynosiły zaledwie 28 mg/g_{ads} w przypadku czerwieni metylowej i 275 mg/g_{ads} dla zieleni malachitowej.



Rysunek 15. Pojemności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu (CH) kwiatów nagietka (N) i rumianku (R) wobec barwników organicznych (K5/K7 - temperatura karbonizacji, odpowiednio 500/700 [°C]; AF - aktywacja fizyczna w 700 [°C]).

PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem węgla aktywnych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych takich jak: szyszki chmielu, koszyczki kwiatowe rumianku i kwiaty nagietka. Adsorbenty węglowe syntezowano w oparciu o dwie metody, tj. aktywację fizyczną i chemiczną. W dalszej kolejności wytworzone adsorbenty węglowe poddano charakterystyce fizykochemicznej i ocenie zdolności sorpcyjnych. Badania sorpcyjne polegały na ocenie przydatności otrzymanych węgla aktywnych pod kątem usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej i ciekłej.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają sformułować następujące wnioski dotyczące syntezy, właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych węgla aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych:

1. Wykazano, że odpady stanowiące pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych, mogą być z powodzeniem wykorzystywane do otrzymywania tanich i co najważniejsze efektywnych adsorbentów węglowych o dobrych zdolnościach sorpcyjnych wobec zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, występujących zarówno w fazie gazowej, jak i ciekłej.
2. Stwierdzono, że parametry teksturalne adsorbentów węglowych zależą w dużej mierze od zastosowanej metody aktywacji oraz użytego do badań materiału wyjściowego. Najkorzystniejsze parametry teksturalne wykazywały próbki otrzymane w wyniku aktywacji szyszek chmielu, w szczególności adsorbenty uzyskane na drodze aktywacji chemicznej tego prekursora.
3. Parametry teksturalne adsorbentów węglowych aktywowanych za pomocą CO₂ zależą w znacznym stopniu od temperatury karbonizacji i aktywacji. Najsilniej rozwiniętą strukturę porowatą posiadają węgle poddane karbonizacji w 700°C, a następnie aktywacji fizycznej w 800°C.
4. Aktywacja fizyczna pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu, koszyczków kwiatowych rumianku i kwiatów nagietka prowadzi do otrzymania węgla aktywnych o wyraźnie zasadowym charakterze powierzchni. Z kolei w przypadku adsorbentów pozyskanych na drodze aktywacji chemicznej szyszek chmielu i kwiatów rumianku zaobserwowano wyraźną przewagę ugrupowań kwasowych nad zasadowymi.

5. Udowodniono, że efektywność usuwania tlenu azotu(IV) ze strumienia powietrza, zależy przede wszystkim od warunków prowadzenia testu adsorpcyjnego. Wykazano korzystny wpływ obecności pary wodnej, a także uprzedniego nawilżenia złoża węglowego na uzyskiwane pojemności sorpcyjne wobec NO₂.
6. Przeprowadzone badania wykazały, że słabo rozwinięta powierzchnia właściwa, a także obecność znacznej ilości substancji mineralnej w strukturze węgla otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych nie przekreśla ich przydatności w procesach usuwania zanieczyszczeń gazowych i ciekłych.
7. Próbkę otrzymane w wyniku aktywacji chemicznej szyszek chmielu oprócz zdolności do pochłaniania znacznych ilości zanieczyszczeń gazowych, charakteryzują się bardzo wysoką skutecznością w usuwaniu z roztworów wodnych zanieczyszczeń o wymiarach zbliżonych do cząsteczek błękitu metylenowego i jodu. Przeprowadzone badania wykazały także, że wiele spośród otrzymanych materiałów węglowych już na obecnym etapie wykazuje porównywalne, a nawet lepsze zdolności sorpcyjne wobec tego typu zanieczyszczeń w porównaniu z dostępnymi na rynku produktami komercyjnymi.

Podsumowując można stwierdzić, że pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych może stanowić odpowiedni materiał wyjściowy do pozyskiwania adsorbentów węglowych charakteryzujących się wysoką skutecznością w usuwaniu zanieczyszczeń zarówno z fazy gazowej, jak i ciekłej. Dalsze badania powinny jednak być skoncentrowane na optymalizacji parametrów teksturalnych wytwarzanych węgla aktywnych, zwłaszcza w przypadku węgla otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej. Należy też zwrócić uwagę na fakt, że dobór optymalnych parametrów obróbki termochemicznej wymaga indywidualnego podejścia dla każdego z prekursorów.

Literatura

- [1] <http://www.who.int/en/>.
- [2] S. Jones, N. Richardson, M. Bennett, S.R. Hoon, The application of magnetic measurements for the characterization of atmospheric particulate pollution within the airport environment, *Sci. Total Environ.* 502 (2015) 385-390.
- [3] T. Kuramochi, A. Ramírez, W. Turkenburg, A. Faaij, Effect of CO₂ capture on the emissions of air pollutants from industrial processes, *Int. J. Greenh. Gas Con.* 10 (2012) 310-328.
- [4] D. Landau, L. Novack, M. Yitshak-Sade, B. Sarov, I. Kloog, R. Hershkovitz, I. Grotto, I. Karakis, Nitrogen Dioxide pollution and hazardous household environment: what impacts more congenital malformations, *Chemosphere* 139 (2015) 340-348.
- [5] A. Hassani, A. Khataee, S. Karaca, M. Karaca, M. Kıranşan, Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: a comparative study by using central composite design, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 2738-2749.
- [6] M. Auta, B.H. Hameed, Removal of phenol from wastewater using activated waste tea leaves, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 502-509.
- [7] S. Dadfarnia, A.M. Haji Shabani, S.E. Moradi, S. Emami, Methyl red removal from water by iron based metal-organic frameworks loaded onto iron oxide nanoparticle adsorbent, *Appl. Surf. Sci.* 330 (2015) 85-93.
- [8] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Ltd, 2006.
- [9] R. Pietrzak, T.J. Bandoz, Reactive adsorption of NO₂ at dry conditions on sewage sludge-derived materials, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 7516-7522.
- [10] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.
- [11] T.J. Bandoz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, Ltd, Oxford, 2006.
- [12] P. Nowicki, H. Wachowska, R. Pietrzak, Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO₂, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 1088-1094.
- [13] I. Enniyaa, L. Rghioui, A. Jourania, Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels, *Sustain. Chem. Pharm.* 7 (2018) 9-16.

- [14] J. Kaźmierczak, P. Nowicki, R. Pietrzak, Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation, *Adsorption* 19 (2013) 273-281.
- [15] S. Nagano, H. Tamon, T. Adzumi, K. Nakagawa, T. Suzuki, Activated carbon from municipal waste, *Carbon* 38 (2000) 915-920.
- [16] M. Hofman, R. Pietrzak, Adsorbents obtained from waste tires for NO₂ removal under dry conditions at room temperature, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 202-208.
- [17] M.A. Nahil, P.T. Williams, Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 91 (2011) 67-75.
- [18] E. Uquichea, N. Cirano, S. Millao, Supercritical fluid extraction of essential oil from *Leptocarpha rivularis* using CO₂, *Ind. Crop. Prod.* 77 (2015) 307-314.
- [19] A. Rai, B. Mohanty, R. Bhargava, Supercritical extraction of sunflower oil: A central composite design for extraction variables, *Food Chem.* 192 (2016) 647-659.
- [20] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker INC, New York, 1988.
- [21] A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta* 229 (2017) 219-228.
- [22] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂, *Appl. Surf. Sci.* 252 (17) (2006) 7967-5971.
- [23] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation, *Bioresource Technol.* 104 (2012) 679-686.
- [24] Md. Azharul Islam, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma Secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal, *Ecotox. Environ. Safe.* 138 (2017) 279-285.
- [25] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, London, 1998.
- [26] S. Millao, E. Uquiche, Extraction of oil and carotenoids from pelletized microalgae using supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluid.* 116 (2016) 223-231.

- [27] A. Capuzzo, M.E. Maffei, A. Occhipinti, Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances, *Molecules* 18 (2013) 7194-7238.
- [28] J.M. del Valle, Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: Going from the laboratory to the industrial application, *J. Supercrit. Fluid.* 96 (2015) 180-199.
- [29] M. Seredych, T.J. Badosz, Adsorption of hydrogen sulfide on graphite derived materials modified by incorporation of nitrogen, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 946-952.
- [30] D. Nguyen-Thanh, T.J. Badosz, Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide, *Carbon* 43 (2005) 359-367.
- [31] A.F. Hassan, H. Elhadidy, Production of activated carbons from waste carpets and its application in methylene blue adsorption: Kinetic and thermodynamic studies, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 955-963.
- [32] N.M.A. Al-Lagtah, A.H. Al-Muhtaseb, M.N.M. Ahmad, Y. Salameh, Chemical and physical characteristics of optimal synthesised activated carbons from grass-derived sulfonated lignin versus commercial activated carbons, *Micropor. Mesopor. Mat.* 225 (2016) 504-514.
- [33] J. Kazmierczak-Razna, P. Nowicki, R. Pietrzak, Toxic gases removal onto activated carbons obtained from hay with the use of microwave radiation, *Chem. Eng. Res. Des.* 109 (2016) 346-353.
- [34] R. Pietrzak, T.J. Badosz, Interactions of NO₂ with sewage sludge based composite adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 946-953.
- [35] S. Bashkova, T.J. Badosz, The effects of urea modification and heat treatment on the process of NO₂ removal by wood-based activated carbon, *J. Colloid Interf. Sci.* 333 (2009) 97-103.
- [36] M. Cuevas, S.M. Queroa, G. Hodaifa, A.J.M. López, S. Sánchez, Furfural removal from liquid effluents by adsorption onto commercial activated carbon in a batch heterogeneous reactor, *Ecol. Eng.* 68 (2014) 241-250.
- [37] A. López-Padilla, A. Ruiz-Rodríguez, G. Reglero, T. Fornari, Supercritical carbon dioxide extraction of *Calendula officinalis*: Kinetic modeling and scaling up study, *J. Supercritical Fluid.* 130 (2017) 292-300.
- [38] L. Danielski, L.M.A.S. Campos, L.F.V. Bresciani, H. Hense, R.A. Yunes, S.R.S. Ferreira, Marigold (*Calendula officinalis* L.) oleoresin: Solubility in SC-CO₂ and composition profile, *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 99-106.

- [39] P. Nowicki, The effect of mineral matter on the physicochemical and sorption properties of brown coal-based activated carbons, *Adsorption* 22 (4-6) (2016) 561-569.
- [40] A. Bagreev, T.J. Bandosz, H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification, *Carbon* 39 (2001) 2303-2311.
- [41] A. Bazan-Wozniak, P. Nowicki, R. Pietrzak, The influence of activation procedure on the physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared from pistachio nutshells for removal of NO₂/H₂S gases and dyes, *J. Clean. Prod.* 152 (2017) 211-222.
- [42] X. Gao, S. Liu, Y. Zhang, Z. Luo, M. Ni, K. Cen, Adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon at low temperature, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 139-146.
- [43] R. Pietrzak, Active carbons obtained from bituminous coal for NO₂ removal under dry and wet conditions at room temperature, *Energy Fuels* 23 (2009) 3617-3624.
- [44] P. Nowicki, A. Bazan, J. Kazmierczak-Razna, R. Pietrzak, Sorption properties of carbonaceous adsorbents obtained by pyrolysis and activation of pistachio nut shells, *Adsorpt. Sci. Technol.* 33 (6-8) (2015) 581-586.
- [45] A. Capuzzo, M.E. Maffei, A. Occhipinti, Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances, *Molecules* 18 (2013) 7194-7238.
- [46] S. Mizobuchi, Y. Sato, Antifungal activities of hop bitter resins and related compounds, *Agro. Bio. Chem.* 49 (1985) 399-403.
- [47] J. Kazmierczak-Razna, R. Pietrzak, The use of microwave radiation for obtaining carbonaceous adsorbents from biomass and their use in elimination of inorganic pollutants, *Adsorption* 22 (2016) 473-480.
- [48] P. Nowicki, R. Pietrzak, Carbonaceous adsorbents prepared by physical activation of pine sawdust and their application for removal of NO₂ in dry and wet conditions, *Bioresource Technol.* 101 (2010) 5802-5807.
- [49] B. Levasseur, A.M. Ebrahim, T.J. Bandosz, Mesoporous silica SBA-15 modified with copper as an efficient NO₂ adsorbent at ambient conditions, *J. Colloid Interf. Sci.* 377 (2012) 347-354.
- [50] M. Florent, M. Tocci, T.J. Bandosz, NO₂ adsorption at ambient temperature on urea-modified ordered mesoporous carbon, *Carbon* 63 (2013) 283-293.
- [51] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 70-80.

- [52] E.A. Khan, Shahjahan, T.A. Khan, Adsorption of methyl red on activated carbon derived from custard apple(*Annona Squamosa*) fruit shell: Equilibrium isotherm and kinetic studies, *J. Mol. Liq.* 249 (2018) 1195-1211.
- [53] W.C. Andersen, S.B. Turnipseed, Ch.M. Karbiwnyk, R.H. Lee, S.B. Clark, W.D. Rowe, M.R. Madson, K.E. Miller, Multiresidue method for the triphenylmethane dyes in fish: Malachite green, crystal (gentian) violet, and brilliant green, *Anal. Chim. Acta* 637 (2009) 279-289.
- [54] M. Özdemir, Ö. Durmus, Ö. Sahin, C. Saka, C., Removal of methylene blue, methyl violet, rhodamine B, alizarin red, and bromocresol green dyes from aqueous solutions on activated cotton stalks, *Desalin. Water Treat.* 57 (38) (2015) 18038-18048.
- [55] S. Chakraborty, S. Chowdhury, P. Das Saha, Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 1533-1541.
- [56] Y. Bulut, Z. Baysal, Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran, *J. Environ. Manage.* 78 (2006) 107-113.

Streszczenie rozprawy doktorskiej

**Pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych
jako prekursorzy adsorbentów węglowych**

mgr Aleksandra Joanna Bazan-Woźniak

promotor: prof. zw. dr hab. Robert Pietrzak

promotor pomocniczy: prof. UAM dr hab. Piotr Nowicki

Jednym z najskuteczniejszych sposobów oczyszczania gazów odlotowych oraz ścieków jest adsorpcja na węglach aktywnych. Węgla aktywne to szeroka gama materiałów węglowych charakteryzujących się wysokim stopniem porowatości oraz silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, dzięki czemu wykazują one zdolność do adsorpcji związków chemicznych zarówno z fazy gazowej jak i ciekłej. Surowcami wykorzystywanymi do otrzymywania węgla aktywnych na skalę przemysłową są przede wszystkim węgle kopalne, torf, drewno oraz lignina. W ostatnich latach dużo uwagi poświęca się jednak pozyskiwaniu węgla aktywnych z różnego rodzaju porolniczych i poprodukcyjnych materiałów odpadowych. Wykorzystanie tego typu materiałów odpadowych stwarza bowiem możliwość rozwiązania dwóch problemów współczesnej ochrony środowiska. Zmniejsza się w ten sposób ilość odpadów przeznaczonych do składowania i jednocześnie zapewnia tani surowiec do otrzymywania adsorbentów węglowych o dobrych zdolnościach sorpcyjnych wobec różnego rodzaju zanieczyszczeń. Przykładem tego typu prekursorów mogą być: łupiny orzechów, pestki i skóry owoców, odpady pochodzące z przemysłu drzewnego, a także zużyte opony, żywice fenolowo-formaldehadowe oraz osady ze ścieków, stanowiące poważne wyzwanie dla gospodarki odpadami. Warty uwagi prekursorami mogą okazać się również odpady po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych. Proces ten jest w ostatnim czasie wykorzystywany na szeroką skalę (między innymi do wydzielania barwników, aromatów czy kwasów tłuszczowych), gdyż stanowi efektywną alternatywę dla konwencjonalnych metod ekstrakcji. Ekstrakcja nadkrytyczna jest procesem, który zyskuje na znaczeniu i jest coraz częściej wykorzystywany, dlatego też ilość odpadów powstających w wyniku jego stosowania z roku na rok będzie wzrastać. Możliwość wykorzystania odpadów po ekstrakcji nadkrytycznej do produkcji adsorbentów węglowych pozwoli nie tylko na ich zagospodarowanie, ale może również przyczynić się do zmniejszenia kosztów ich wytwarzania.

Przemysłowa produkcja węgla aktywnych opiera się na dwóch metodach, tj. aktywacji fizycznej i chemicznej. Proces aktywacji fizycznej obejmuje zwykle dwa etapy, tj. karbonizację prekursora w atmosferze gazu obojętnego, a następnie aktywację otrzymanego karbonizatu za pomocą tlenku węgla(IV), pary wodnej lub mieszaniny tych gazów. Z kolei aktywacja chemiczna opiera się na zaimpregnowaniu prekursora roztworem czynnika aktywującego (K_2CO_3 , H_3PO_4 , KOH , $ZnCl_2$), który następnie wygrzewany jest w wysokich temperaturach, w atmosferze gazu obojętnego. Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych zależą w dużej mierze od rodzaju użytego prekursora, a także metody oraz warunków temperaturowych i czasowych jego aktywacji.

Celem naukowym rozprawy doktorskiej było otrzymanie adsorbentów węglowych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych, charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych oraz ocena przydatności pod kątem usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej i/lub ciekłej.

Przeprowadzone badania obejmowały otrzymanie węgla aktywnych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej takich surowców roślinnych jak: kwiaty rumianku i nagietka oraz szyszki chmielu. W ramach realizowanej pracy doktorskiej wykorzystano dwie metody produkcji adsorbentów węglowych. Aktywacja fizyczna obejmowała karbonizację prekursorów w różnych wariantach temperaturowych, w atmosferze gazu obojętnego. Następnie przeprowadzona została aktywacja karbonizatów za pomocą tlenku węgla(IV). Ponadto adsorbenty węglowe syntezowano na drodze aktywacji chemicznej, wykorzystując jako czynniki aktywujące węglan sodu i potasu.

W kolejnym etapie badań otrzymane adsorbenty węglowe poddano charakterystyce fizykochemicznej, która obejmowała: pomiary teksturalne, oznaczenie zawartości powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych oraz pomiar pH ich wyciągów wodnych. Ponadto, dla części prekursorów i materiałów węglowych przeprowadzono analizę elementarną oraz badanie stabilności termicznej.

Z przeprowadzonych badań wynika, że otrzymane adsorbenty węglowe wykazują zróżnicowane właściwości fizykochemiczne, na które decydujący wpływ miał przede wszystkim rodzaj użytego do badań materiału wyjściowego oraz metoda jego aktywacji. Węgla aktywne otrzymane na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych charakteryzują się wyraźnie zasadowym charakterem powierzchni, niezbyt silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz

mezoporowatym charakterem struktury. Z kolei aktywacja chemiczna materiałów poekstrakcyjnych prowadzi do otrzymania mikroporowatych sorbentów węglowych o powierzchni wewnętrznej mieszczącej się w przedziale od 297 do 1095 m²/g. Ponadto próbki otrzymane poprzez aktywację chemiczną pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych posiadają na swojej powierzchni znaczną przewagę ugrupowań kwasowych nad zasadowymi.

W kolejnym etapie badań otrzymane adsorbenty węglowe poddano ocenie przydatności pod kątem usuwania toksycznych gazów reprezentowanych przez tlenek azotu(IV). Uzyskane wyniki potwierdziły, iż otrzymane węgle aktywne charakteryzują się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec NO₂. W zależności od warunków prowadzenia testu adsorpcyjnego uzyskano pojemności mieszczące się w zakresie od 2,0 do 155,3 mg NO₂/g_{ads}.

W ramach realizowanej pracy doktorskiej wykazano, że część z otrzymanych węgli aktywnych obok zdolności do pochłaniania zanieczyszczeń gazowych, wykazuje wysoką skuteczność w usuwaniu z fazy ciekłej zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych o rozmiarach zbliżonych do cząsteczek błękitu metylenowego i jodu. Co więcej, otrzymane wyniki w wielu przypadkach okazały się wyższe niż pojemności sorpcyjne uzyskiwane dla dostępnych na rynku produktów komercyjnych.

Przeprowadzone badania pozwalają zatem stwierdzić, że pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych może stanowić alternatywny materiał wyjściowy do pozyskiwania adsorbentów węglowych, charakteryzujących się wysoką skutecznością w usuwaniu zanieczyszczeń z fazy gazowej i ciekłej.

Summary of doctoral thesis

**Residues of supercritical extraction of plant
as precursors of carbon adsorbents**

M.Sc. Aleksandra Joanna Bazan-Woźniak

PhD supervisor: prof. zw. dr hab. Robert Pietrzak

Auxiliary supervisor: prof. UAM dr hab. Piotr Nowicki

One of the most effective methods of exhaust gases and sewage purification is adsorption on activated carbon. These adsorbents are characterized by high porosity and well-developed surface area, thanks to which they are capable of adsorbing chemical compounds from gas and liquid phases. Precursors of activated carbons produced on industrial scale are fossil coal, peat, wood and lignin. However, recently much attention has been paid to obtaining activated carbons from different post-agricultural and post-production waste products. Their use addresses two problems related to environment protection: the amount of dumped waste is decreased and they are cheap precursors of activated carbon of good sorption properties towards a variety of pollutants. Such waste precursors can be nut shells, fruit stones and peels, waste from wood industry, used car tires, phenyl-formaldehyde resins and wastewater sediments that are serious challenge for waste management. Quite recently it has been proposed that the residues of supercritical extraction of plants can also be precursors of activated carbons. The process of supercritical extraction has been recently used on a large scale for separation of dyes, aromas or fatty acids as it is an effective alternative to the conventional methods of extraction. This process is increasingly often used so the amounts of its residues have been fast increasing. The possibility of using residues of supercritical extraction for production of carbon sorbents will permit their utility and will contribute to reduction of the cost of production of activated carbons.

Industrial production of activated carbons is based on two methods of activation: the physical and chemical ones. The process of physical activation includes two stages: carbonization of precursor in neutral gas atmosphere and then activation of the carbonizate by carbon(IV) oxide, steam or a mixture of these two gases. Chemical activation involves impregnation of the precursor with a solution of the activating agent (K_2CO_3 , H_3PO_4 , KOH , $ZnCl_2$) and heating it in high temperature in neutral gas atmosphere. The physicochemical properties of activated carbon depend on the type of

precursor, method and conditions of activation.

The aim of the doctoral dissertation was to obtain activated carbon adsorbents using the residues of supercritical extraction of plants as precursors, physicochemical characterization of the activated carbons obtained and evaluation of their usefulness as adsorbents of pollutants from gas and liquid phase.

The activated carbons were obtained from the residues of supercritical extraction of chamomile flowers, marigold flowers and hops. The carbons were activated by the physical and chemical methods. The physical method included carbonization of precursors at different temperatures in a neutral gas atmosphere followed by activation with carbon(IV) oxide. The chemical activation was performed with the use of sodium and potassium carbonates.

The obtained activated carbons were thoroughly characterized including determination of textural properties, determination of surface oxygen functional groups and pH measurements of their water extracts. Selected precursors and carbon materials were subjected to elemental analysis and examination of thermal stability.

The carbon adsorbents obtained show different physicochemical properties depending mainly on the type of precursor and the method of its activation. The activated carbons obtained by physical activation of the residue of supercritical extraction of plants have surface of strongly basic character, rather poorly developed surface area and mesoporous structure. The chemical activation of post-extraction materials leads to microporous activated sorbents of surface area in the range 297 - 1095 m²/g. Moreover, the carbon samples obtained by chemical activation of supercritical extraction of plant products have significantly more acidic groups on their surface.

At the next stage of the study the activated carbon sorbents were tested in removal of toxic gases represented by nitrogen(IV) oxide. The activated carbons obtained proved good adsorbents of NO₂. Depending on the test conditions their sorption capacities were in the range 2.0 to 155.3 mg NO₂/g_{ads}.

Some of the activated carbons were also found effective adsorbents of organic and inorganic pollutants of particle size close to that of methylene blue and iodine molecules, from liquid phase. Moreover, their sorption capacities proved higher than those of the commercial products applied for this purpose.

According to the results of the study, the residues of supercritical extraction of plant products can be alternative precursors of activated carbon adsorbents, showing high

effectiveness in removal of pollutants from gas and liquid phase.

Oświadczenia współautorów



Instytut
Metali Nieżelaznych
Oddział w Poznaniu

Poznań, 07.05.2018 r.

Dr Paulina Półrolniczak
Zakład Zaawansowanych Materiałów
tel.: 61 27 97 827
e-mail: paulina.polrolniczak@claio.poznan.pl

OŚWIADCZENIE

W związku z zamiarem włączenia przez mgr Aleksandrę Bazan-Woźniak artykułu:

[D-3] A. Bazan, P. Nowicki, P. Półrolniczak, R. Pietrzak

Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125 (3), 1199-1204

do jej rozprawy doktorskiej, oświadczam, że mój wkład w powstanie powyższej publikacji oceniam na 10%

Paulina Półrolniczak



Instytut Metali Nieżelaznych
Oddział w Poznaniu
Centralne Laboratorium
Akumulatorów i Ogniw
ul. Forteczna 12
61-362 Poznań

tel.: +48 61 27 97 800
fax.: +48 61 27 97 897
claio@claio.poznan.pl
www.claio.poznan.pl

Sąd Rejonowy w Gliwicach
X Wydział Gospodarczy KRS
KRS 0000051588
REGON 000027542-00058
NIP 631-020-07-71

BANK ZACHODNI WBK S.A.
27 Oddział w Poznaniu
Nr 73 1090 1346 0000
0000 3400 0300



Poznań, 08.05.2018 r.

Prof. UAM dr hab. Piotr Nowicki
Pracownia Chemii Stosowanej
tel. 829-1744
e-mail: piotrnow@amu.edu.pl

OŚWIADCZENIE

dotyczące udziału w pracach wspólnych z mgr Aleksandrą Bazan-Woźniak
stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej

W związku z zamiarem włączenia przez Panią mgr Aleksandrę Bazan-Woźniak niżej
wymienionych artykułów do Jej rozprawy doktorskiej:

[D-1] A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak

Usuwanie NO₂ za pomocą adsorbentów otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku
Przemysł Chemiczny, 2016, 95 (4), 856-860

[D-2] A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak

Removal of NO₂ by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold
Adsorption, 2016, 22 (4), 465-471

[D-3] A. Bazan, P. Nowicki, P. Półrolniczak, R. Pietrzak

Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125 (3), 1199-1204

[D-4] A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak

Węgłe aktywne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania ditlenku azotu
Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2016, 19(2), 183-193

[D-5] A. Bazan-Woźniak, P. Nowicki, R. Pietrzak

Production of new activated bio-carbons by chemical activation of residue left after supercritical extraction of hops
Environmental Research, 2018, 161, 456-463



[D-7] A. Bazan-Woźniak, P. Nowicki, R. Pietrzak

Wykorzystanie odpadów po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ do otrzymywania adsorbentów zanieczyszczeń ciekłych

Rozdział III.2 w monografii „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami” praca zbiorowa pod redakcją Piotra Manczarskiego, Poznań-Gniezno, 2017, 291-308, ISBN 978-83-64959-49-3

oświadczam, że moje współautorstwo wynikało z następujących działań: udział w interpretacji i dyskusji wyników oraz w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Swój wkład oceniam na 15%.

Wanda Pietrzak



Poznań, 07.05.2018 r.

Prof. zw. dr hab. Robert Pietrzak
Pracownia Chemii Stosowanej
tel. 829-1581
e-mail: pietrob@amu.edu.pl

OŚWIADCZENIE

dotyczące udziału w pracach wspólnych z mgr Aleksandrą Bazan-Woźniak
stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej

Mgr Aleksandra Bazan-Woźniak wykonała w latach 2014-2018 pod moim kierunkiem rozprawę doktorską zatytułowaną „*Pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych jako prekursory adsorbentów węglowych*”. W realizacji prac wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej mgr A. Bazan-Woźniak uczestniczyła w sposób znaczący w każdym etapie ich powstawania poczynając od dyskusji dotyczącej koncepcji i głównych nurtów badań poprzez samodzielne przeprowadzenie pomiarów i badań, po omówienie uzyskanych wyników. Mój udział w tych pracach określam poniżej:

[D-1] A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak

Usuwanie NO₂ za pomocą adsorbentów otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku

Przemysł Chemiczny, 2016, 95 (4), 856-860

Swój udział oceniam na 15%

[D-2] A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak

Removal of NO₂ by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold

Adsorption, 2016, 22 (4), 465-471

Swój udział oceniam na 15%

[D-3] A. Bazan, P. Nowicki, P. Półrolniczak, R. Pietrzak

Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125 (3), 1199-1204
Swój udział oceniam na 15%

[D-4] A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak

Węgle aktywne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania ditlenku azotu
Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2016, 19(2), 183-193
Swój udział oceniam na 15%

[D-5] A. Bazan-Wozniak, P. Nowicki, R. Pietrzak

Production of new activated bio-carbons by chemical activation of residue left after supercritical extraction of hops
Environmental Research, 2018, 161, 456-463
Swój udział oceniam na 15%

[D-6] A. Bazan, R. Pietrzak

Pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu jako prekursor adsorbentów zanieczyszczeń z fazy gazowej
Rozdział III.2 w monografii „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami” praca zbiorowa pod redakcją Piotra Manczarskiego, Poznań-Koło-brzeg, 2015, 451-468, ISBN 978-83-89696-87-8
Swój udział oceniam na 25%

[D-7] A. Bazan-Woźniak, P. Nowicki, R. Pietrzak

Wykorzystanie odpadów po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ do otrzymywania adsorbentów zanieczyszczeń ciekłych
Rozdział III.2 w monografii „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami” praca zbiorowa pod redakcją Piotra Manczarskiego, Poznań-Gniezno, 2017, 291-308, ISBN 978-83-64959-49-3
Swój udział oceniam na 15%



Publikacje wchodzące
w skład rozprawy doktorskiej

[D-1] *A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak*

**Usuwanie NO₂ za pomocą adsorbentów otrzymanych z pozostałości po
ekstrakcji nadkrytycznej rumianku**

Przemysł Chemiczny, 2016, 95 (4), 856-860

Removal of NO_2 by adsorbents made of a residue from supercritical extraction of camomile

Usuwanie NO_2 za pomocą adsorbentów otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku

DOI: 10.15199/62.2016.4.29

Four C adsorbents (spec. surface 9–104 m²/g, grain size 0.10–0.65 mm) were prepd. by carbonization and phys. activation with CO_2 (700 or 800°C) of a residue from supercrit. extn. of camomile and used for NO_2 removal at room temp. The removal degree increased with increasing carbonization and activation temps. as well as after introduction of steam to the gaseous streams.

Adsorbenty węglowe otrzymano przez aktywację fizyczną prekursora, którym była pozostałość po ekstrakcji rumianku nadkrytycznym CO_2 . Zbadano wpływ temperatury karbonizacji i aktywacji na parametry teksturalne, właściwości kwasowo-zasadowe oraz zdolności sorpcyjne węgla aktywnych wobec NO_2 . Otrzymane materiały węglowe charakteryzują się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą, mieszczącą się w zakresie 9–104 m²/g oraz wyraźnie zasadowym charakterem powierzchni. Wykazano, że wyższa temperatura procesów karbonizacji i aktywacji, a także obecność pary wodnej w strumieniu gazów podczas testów adsorpcyjnych, wpływają korzystnie na zdolności sorpcyjne otrzymanych węgla aktywnych wobec NO_2 . Po odpowiedniej optymalizacji procesu wytwarzania, pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku może stanowić tani i łatwo dostępny prekursor do produkcji efektywnych adsorbentów węglowych.

Wskutek działalności człowieka do atmosfery emitowane są różnorodne zanieczyszczenia. Ze względu na ich szkodliwy wpływ zarówno na zdrowie ludzi, jak i funkcjonowanie całego ekosystemu^{1–6}), poziom ich emisji oraz zawartość w powietrzu są na bieżąco monitorowane. Do najbardziej uciążliwych substancji zanieczyszczających naszą atmosferę zaliczyć należy związki azotu i siarki, tlenki węgla, lotne węglowodory, a także zanieczyszczenia pyłowe^{7–10}.

Z badań prowadzonych przez wiele grup badawczych wynika, że jedną z bardziej efektywnych metod usuwania zanieczyszczeń obecnych w środowisku jest adsorpcja^{11, 12}), a jednymi z najskuteczniejszych adsorbentów są węgle aktywne¹³). Węgla aktywne mogą być otrzymywane praktycznie z każdego materiału zawierającego węgiel pierwiastkowy w połączeniach organicznych. Najczęściej stosowane do tego celu surowce to lignina, torf, drewno oraz węgle kopalne^{14–17}). Dużo uwagi w ostatnim czasie poświęca się jednak otrzymywaniu węgla aktywnych z różnego rodzaju materiałów odpadowych, takich jak łupiny orzechów, skóry i pestki owoców, kolby kukurydzy, zużyte opony i polimery lub szlam osadowy z oczyszczalni ścieków^{18–30}). Wynika to z ciągle wzrastającego zapotrzebowania na adsorbenty węglowe. Materiały te znajdują zastosowanie przede wszystkim przy oczyszczaniu powietrza, wody pitnej i ścieków. Są one również wykorzystywane na szeroką skalę w nowoczesnych technologiach przemysłu kosmetycznego, spożywczego czy farmaceutycznego^{31–33}).

Perspektywicznymi prekursorami węgla aktywnych mogą okazać się odpady poprodukcyjne powstałe podczas ekstrakcji surowców roślinnych nadkrytycznym CO_2 . W Polsce każdego roku produkuje się znaczne ilości surowców roślinnych. Surowce te przetwarzane techniką ekstrakcji nadkrytycznej służą do otrzymywania barw-



Mgr Aleksandra BAZAN w roku 2014 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Jest doktorantką na tym samym Wydziale. Specjalność – chemia i technologia adsorbentów węglowych.



Dr Piotr NOWICKI w roku 2004 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W 2008 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych. Jest adiunktem w Pracowni Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Jego tematyka badawcza koncentruje się wokół wytwarzania i badania właściwości fizyko-chemicznych nowych rodzajów sorbentów węglowych, ze szczególnym uwzględnieniem węgla aktywnych otrzymanych z różnego rodzaju materiałów odpadowych.

ników, aromatów, kwasów tłuszczowych, substancji roślinnych, które z powodzeniem wykorzystywane są m.in. w przemyśle spożywczym, kosmetycznym czy farmaceutycznym³⁴⁻³⁷. Ekstrakcja nadkrytyczna jest metodą, która zyskuje na znaczeniu i jest coraz częściej wykorzystywana, dlatego też ilość odpadów powstających w wyniku jej stosowania z roku na rok będzie wzrastać. Możliwość wykorzystania tego typu odpadów do otrzymywania węgla aktywnych wydaje się być nie tylko skutecznym sposobem ich zagospodarowania, ale również pozwoli na otrzymanie tanich i efektywnych adsorbentów węglowych, które z powodzeniem mogą być wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej.

Celem pracy było otrzymanie węgla aktywnych przez aktywację fizyczną pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku oraz określenie przydatności uzyskanych sorbentów węglowych pod kątem usuwania tlenu azotu(IV). Proces adsorpcji prowadzono w warunkach suchych oraz wilgotnych, aby zbadać wpływ obecności pary wodnej na skuteczność usuwania zanieczyszczeń gazowych. Dodatkowo zbadano wpływ temperatury procesów karbonizacji i aktywacji na właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne otrzymanych węgla aktywnych.

Część doświadczalna

Materiał

Jako surowiec wyjściowy do otrzymania adsorbentów węglowych użyta została pozostałość po ekstrakcji rumianku nadkrytycznym CO₂ (R) w postaci proszku o wielkości uziarnienia 0,10–0,65 mm oraz zawartości wilgoci w stanie powietrzno-suchym 4,85% mas. Materiał wyjściowy poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w temp. 500°C (R5) lub 700°C (R7). Proces prowadzono w reaktorze rurowym, w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 170 mL/min.

Prekursor ogrzewano od temperatury pokojowej do końcowej temperatury procesu karbonizacji z szybkością 10°C/min. Po osiągnięciu temperatury końcowej próbki termostatowano przez 60 min, a następnie chłodzono w przepływie azotu. Otrzymane karbonizaty poddano następnie aktywacji fizycznej (A) za pomocą tlenu węgla(IV). Temperatura aktywacji wynosiła 700°C (A7) lub 800°C (A8), przepływ CO₂ 250 mL/min, a czas termostatowania 60 min. Schemat modyfikacji prekursora przedstawiono na rys. 1.

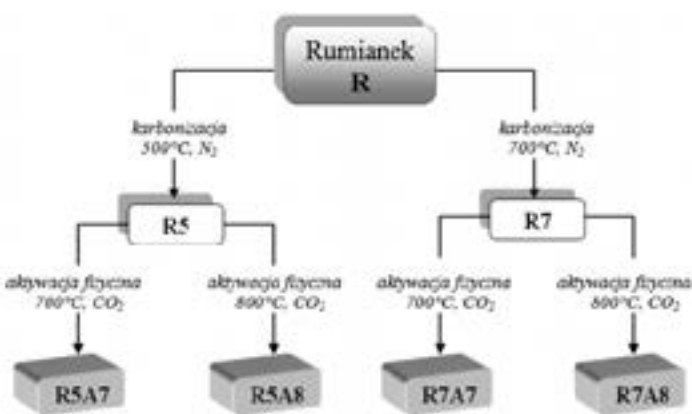


Fig. 1. Preparation of activated carbons

Rys. 1. Schemat otrzymywania węgla aktywnych

Metodyka badań

Badania teksturalne

Parametry teksturalne węgla aktywnych wyznaczono na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Pomiarzy przeprowadzono za pomocą analizatora Autosorb iQ firmy Quantachrome, w temp. -196°C. Powierzchnię (S_{BET}) węgla aktywnych określono, wykorzystując teorię adsorpcji wielowarstwowej (Brunauer, Emmett i Teller). Całkowitą objętość porów (V_p) obliczano przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,99$. Średnią średnicę porów (d) wyznaczono z zależności $d = 4V_p/S_{\text{BET}}$. Objętość mikroporów i powierzchnię mikroporów obliczono metodą t -plot.

Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne i pomiar pH

Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne o charakterze kwasowym i zasadowym oznaczono metodą Boehma³⁸. Próbkę o masie 0,25 g zalewano 25 mL 0,1 M roztworu kwasu solnego/wodorotlenku sodu, po czym wytrząsano przez 24 h w wytrząsarce. Po upływie tego czasu zawiesinę przesączano, z przesączu pobierano dwie próbki o objętości 10 mL, a następnie miareczkowano je za pomocą 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu/kwasu solnego, w obecności oranżu metylenowego, do zmiany zabarwienia.

Pomiary pH przeprowadzono wg następującej procedury. Naważkę materiału o masie 0,20 g umieszczono w fiolkach, następnie dodawano 10 mL wody destylowanej i mieszano przez noc na mieszadle magnetycznym, aż do uzyskania stanu równowagi. Pomiary wykonano przy użyciu pH-metru CP-401 (firmy Elmetron), wyposażonego w zespoloną elektrodę szklaną typu EPS-1.

Adsorpcja tlenu azotu(IV)

Ocenę zdolności sorpcyjnych wobec tlenu azotu(IV) przeprowadzono za pomocą przyrządu monitorowania gazów PGM-2000, firmy Qrea Plus. Węgiel aktywny o objętości 3 mL umieszczano w szklanym reaktorze, a następnie przepuszczano mieszaninę powietrza i tlenu azotu(IV), zmieszanych ze sobą w takich proporcjach, aby stężenie NO₂ wynosiło 1000 ppm. Przepływ NO₂ wynosił 90 mL/min, natomiast powietrza 360 mL/min. Proces prowadzono w warunkach suchych (D) i wilgotnych (W; 70% wilgoci). Dodatkowym wariantem było uprzednie nawilżenie złoża węgla za pomocą strumienia powietrza o wilgotności 70% przez 30 min, a następnie przeprowadzenie testów adsorpcyjnych w warunkach suchych (MD) i wilgotnych (MW). Podczas pomiaru rejestrowano w czasie rzeczywistym poszczególne ppm NO₂ w strumieniu gazów opuszczających złożo adsorbenta. Pomiar stężenia NO₂ prowadzono do wartości 20 ppm (limit sensora elektrochemicznego).

Omówienie wyników

Parametry teksturalne węgla aktywnych

Jak wskazują wyniki badań teksturalnych (tabela 1) aktywacja fizyczna karbonizatów otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku nie pozwalała na efektywne rozwinięcie ich powierzchni właściwej. Świadczy o tym fakt, że powierzchnia uzyskanych w ten sposób węgla aktywnych wahała się w przedziale 9–104 m²/g. Bardzo duży wpływ na parametry teksturalne otrzymanych węgla aktywnych miała zarówno temperatura karbonizacji materiału wyjściowego, jak również temperatura aktywacji karbonizatów. Podwyższenie temperatury karbonizacji z 500 do 700°C przyczyniało się do wyraźnej poprawy parametrów teksturalnych otrzymywanych węgla. Znacznie większy wpływ na kształtowanie struktury porowatej miała temperatura procesu aktywacji. Węgle R5A8 i R7A8 uzyskane w wyniku aktywacji obu karbonizatów

Dr hab. Robert PIETRZAK – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym numerze na str. 851.

* Autor do korespondencji:

Pracownia Chemii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, tel.: (61) 829-15-81, fax: (61) 829-15-55, e-mail: pietrob@amu.edu.pl

Table 1. Textural parameters of activated carbons

Tabela 1. Parametry teksturalne węgla aktywnych

Próbka	Powierzchnia BET, m ² /g		Objętość porów, cm ³ /g		V_m/V_t	Średnia średnica porów, nm
	całkowita	mikroporów	całkowita, V_t	mikroporów, V_m		
R5A7	9	7	0,04	0,01	0,25	19,39
R7A7	18	12	0,03	0,01	0,33	6,39
R5A8	64	52	0,06	0,03	0,50	3,71
R7A8	104	88	0,09	0,05	0,55	3,41

w temp. 800°C charakteryzowały się bowiem ok. 6–7-krotnie większą powierzchnią niż analogiczne próbki R5A7 i R7A7, uzyskane podczas aktywacji w temp. 700°C. Z dalszej analizy danych zestawionych w tabeli 1 wynika, że struktura porowata otrzymanych węgla aktywnych składała się w przeważającej części z mezoporów, na co wskazywała wysoka wartość średniej średnicy porów mieszcząca się w przedziale 3,41–19,39 nm. Największym ich udziałem charakteryzował się węgiel R5A7, dla którego mezopory stanowiły 75% wszystkich porów. Z kolei najbardziej mikroporowaty charakter spośród otrzymanych adsorbentów wykazywała próbka R7A8, w przypadku której mikropory stanowiły aż 55% całkowitej objętości porów.

Właściwości kwasowo-zasadowe prekursora oraz otrzymanych materiałów węglowych

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że użyty do badań materiał wyjściowy charakteryzował się lekko kwasowym charakterem powierzchni, o czym świadczyła niska wartość pH (5,1) oraz zdecydowanie wyższa zawartość grup kwasowych (5,11 mmol/g) niż zasadowych (1,86 mmol/g). Obróbka termochemiczna prekursora prowadziła do istotnych zmian w jego właściwościach kwasowo-zasadowych. Proces karbonizacji przyczynił się do całkowitego zaniku ugrupowań o charakterze kwasowym, któremu towarzyszyły niewielkie zmiany udziału ugrupowań zasadowych. Aktywacja fizyczna obu karbonizatów za pomocą tlenu węgla(IV) spowodowała dalszy wzrost pH oraz zawartości grup o charakterze zasadowym, przy czym ilość tlenowych grup funkcyjnych w otrzymanych węglach aktywnych zależała w znacznym stopniu od warunków termicznych karbonizacji i aktywacji. Świadczy o tym fakt, że próbki uzyskane w wyniku aktywacji karbonizatu R5 charakteryzowały się niższą zawartością grup zasadowych niż analogiczne materiały uzyskane z karbonizatu R7, szczególnie w przypadku próbek poddanych aktywacji w wyższej temperaturze (800°C).

Table 2. Acid-base properties of the precursor and carbonaceous adsorbents obtained

Tabela 2. Właściwości kwasowo-zasadowe prekursora oraz otrzymanych materiałów węglowych

Próbka	pH	Zawartość grup kwasowych, mmol/g	Zawartość grup zasadowych, mmol/g
R	5,1	5,11	1,86
R5	10,9	0,00	1,91
R7	10,3	0,00	1,73
R5A7	10,4	0,00	2,34
R7A7	10,7	0,00	2,89
R5A8	10,5	0,00	2,81
R7A8	11,0	0,00	3,52

Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych wobec NO₂

W tabeli 3 przedstawiono zdolności sorpcyjne otrzymanych węgla aktywnych wobec NO₂. Na podstawie uzyskanych danych można było stwierdzić, że efektywność usuwania tego gazu toksycznego zależała w dużej mierze od warunków prowadzenia procesu adsorpcji oraz temperatury karbonizacji i aktywacji. Najskuteczniejszym adsorbentem spośród wszystkich otrzymanych materiałów węglowych okazał się węgiel R7A8. Pojemność sorpcyjna tego węgla w zależności od wariantu adsorpcji mieściła się w przedziale 19,1–57,1 mg/g. Najmniej korzystne z punktu widzenia skuteczności usuwania tlenu azotu(IV) było stosowanie próbek R5A7 i R5A8.

Table 3. NO₂ breakthrough capacities of the activated carbons obtained, mg/g

Tabela 3. Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych wobec NO₂, mg/g

Próbka	Warunki suche		Warunki wilgotne	
	bez nawilżania (D)	z nawilżaniem (MD)	bez nawilżania (W)	z nawilżaniem (MW)
R5A7	2,0	12,3	5,9	16,2
R7A7	9,2	24,7	24,2	28,2
R5A8	3,7	10,0	10,2	13,4
R7A8	19,1	27,7	41,4	57,1

Dalsza analiza danych przedstawionych w tabeli 3 pozwoliła jednoznacznie stwierdzić, że nawilżanie złoża węglowego przez 30 min przed adsorpcją prowadzoną zarówno w warunkach MD, jak i MW wpływało korzystnie na ilość zaadsorbowanego tlenu azotu(IV). Największą różnicę można było zaobserwować dla węgla R5A7, dla którego pojemność sorpcyjna w warunkach MD po uprzednim nawilżeniu złoża (MD, 12,3 mg/g) była ponad 6 razy większa niż bez nawilżania (D, 2,0 mg/g). W przypadku adsorpcji w warunkach MW nawilżenie złoża także sprzyjało poprawie zdolności sorpcyjnych próbek, jednak różnice pomiędzy pojemnościami uzyskanymi podczas adsorpcji bez (W) i po uprzednim nawilżeniu złoża (MW) nie były tak duże, jak miało to miejsce podczas adsorpcji w warunkach suchych. Podobnie jak w warunkach suchych największą poprawę odnotowano w przypadku próbki R5A7, której pojemność po nawilżeniu złoża węglowego (16,2 mg/g) była prawie 3-krotnie wyższa niż bez uprzedniego nawilżenia (5,9 mg/g).

Zgodnie z danymi zebranymi w tabeli 3 efektywność usuwania NO₂ przez otrzymane węgle aktywne rosła wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji. Świadczył o tym fakt, że pojemności węgla aktywnych uzyskanych z karbonizatu R7 (niezależnie od temperatury aktywacji) były znacznie większe niż dla analogicznych materiałów uzyskanych z karbonizatu R5. Zależność ta była szczególnie dobrze widoczna w przypadku próbki R7A8. Wpływ temperatury aktywacji był nieco bardziej zróżnicowany. Podobnie jak w przypadku temperatury karbonizacji, podwyższenie temperatury aktywacji prowadziło do znacznej poprawy zdolności sorpcyjnych. Jednak w przypadku próbek R5A7 i R5A8 użytych do adsorpcji w warunkach suchych i wilgotnych po uprzednim nawilżeniu złoża obserwowano nieznaczny spadek efektywności usuwania NO₂.

Analizując przebieg krzywych przedstawiających zmiany stężenia NO₂ podczas adsorpcji prowadzonej w różnych wariantach (rys. 2 i 3), można było zauważyć tylko nieznaczne różnice pomiędzy badanymi próbkami. W związku z tym można przypuszczać, że proces adsorpcji na tych węglach przebiegał wg podobnego mechanizmu.

Największe różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami obserwowano podczas adsorpcji NO₂ w warunkach suchych bez nawilże-

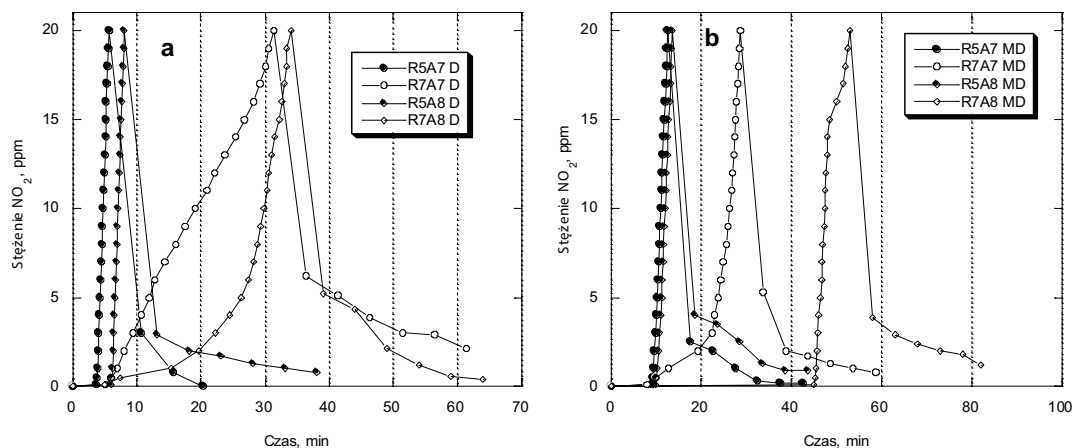


Fig. 2. NO_2 breakthrough curves for the activated carbons studied under dry (a) and mix dry (b) conditions

Rys. 2. Krzywe adsorpcyjno-desorpcyjne uzyskane dla węgla aktywnych podczas adsorpcji NO_2 w warunkach suchych: bez nawilżania (a) i po uprzednim nawilżeniu złoża (b)

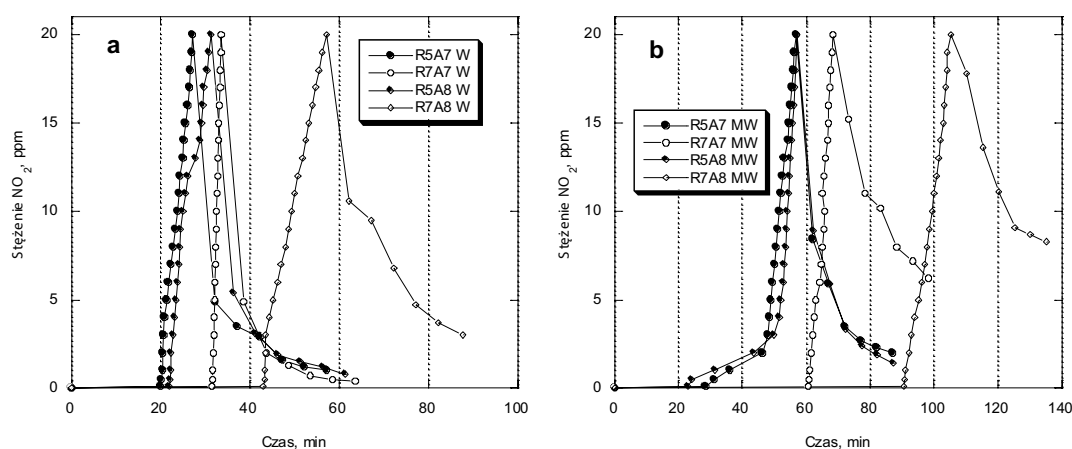


Fig. 3. NO_2 breakthrough curves for the activated carbons studied in wet (a) and mix wet (b) conditions

Rys. 3. Krzywe adsorpcyjno-desorpcyjne uzyskane dla węgla aktywnych podczas adsorpcji NO_2 w warunkach wilgotnych: bez nawilżania (a) i po uprzednim nawilżeniu złoża (b)

nia złoża (rys. 2a). W przypadku węgla R7A7 i R7A8 czas, w którym rejestrowane stężenie NO_2 było równe lub bliskie zeru był znacznie dłuższy niż dla analogicznych próbek otrzymanych w wyniku aktywacji karbonizatu R5. Ponadto od momentu „przebiecia złoża” obserwowano powolny wzrost stężenia NO_2 do wartości 20 ppm, podczas gdy w przypadku węgla R5A7 i R5A8 następował gwałtowny wzrost stężenia NO_2 w gazach opuszczających złożo adsorbenta, a krzywa wznosiła się niemal równoległe do osi y. Wstępne nawilżenie złoża przed procesem adsorpcji w warunkach suchych (rys. 2b) powodowało wydłużenie czasu, w którym stężenie NO_2 było równe lub bliskie zeru. Bardzo podobne zależności obserwowano podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych (rys. 3a i 3b). Fakt ten niewątpliwie potwierdził korzystny wpływ pary wodnej na skuteczność adsorpcji NO_2 , a także tłumaczył w pewnym stopniu wyższe pojemności sorpcyjne uzyskiwane w warunkach wilgotnych.

Po osiągnięciu stężenia NO_2 równego 20 ppm i odcięciu dopływu tego gazu do złoża adsorbenta, dla większości z badanych węgla następował gwałtowny spadek stężenia NO_2 , co mogło świadczyć o tym, że większość zaadsorbowanego gazu została silnie związana w strukturze porowatej lub uległa chemisorpcji. Proces ten był możliwy dzięki obecności znacznej ilości zasadowych grup funkcyjnych na powierzchni otrzymanych węgla aktywnych (tabela 2). Jedynie dla próbek R7A7 i R7A8 (rys. 3b) stężenie NO_2 utrzymywało się na dość wysokim poziomie, nawet po 30 min przepływania złoża adsorbenta strumieniem czystego powietrza. Występowanie oddziaływań pomiędzy powierzchniowymi grupami funkcyjnymi o charakterze zasadowym i cząsteczkami tlenu azotu(IV) potwier-

dziły zmiany zawartości tego typu ugrupowań po procesie adsorpcji (rys. 4 i 5). Dla wszystkich badanych węgla aktywnych obserwowano spadek zawartości ugrupowań o charakterze zasadowym na skutek sorpcji NO_2 , przy czym był on znacznie większy podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku może stanowić tani i łatwo dostępny prekursor do pozyskiwania węgla aktywnych o interesujących właściwościach fizykochemicznych i dobrych zdolnościach sorpcyjnych wobec tlenu azotu(IV). Otrzymane wyniki wskazują na istotny wpływ temperatury aktywacji oraz warunków prowadzenia procesu adsorpcji na uzyskiwane pojemności sorpcyjne. Wykazano, że pomimo małej powierzchni właściwej, wytworzone sorbenty węglowe wykazują dużą pojemność sorpcyjną wobec tlenu azotu(IV), zwłaszcza gdy proces adsorpcji był poprzedzony 30-minutowym przepływaniem złoża adsorbenta strumieniem wilgotnego powietrza.

Temu zagadnieniu należy poświęcić więcej uwagi w trakcie dalszych badań. Niezbędna jest także optymalizacja procesu wytwarzania adsorbentów, obejmująca dobór odpowiednich parametrów karbonizacji i aktywacji, w celu uzyskiwania węgla aktywnych o bardziej korzystnych parametrach teksturalnych.

Otrzymano: 18-01-2016

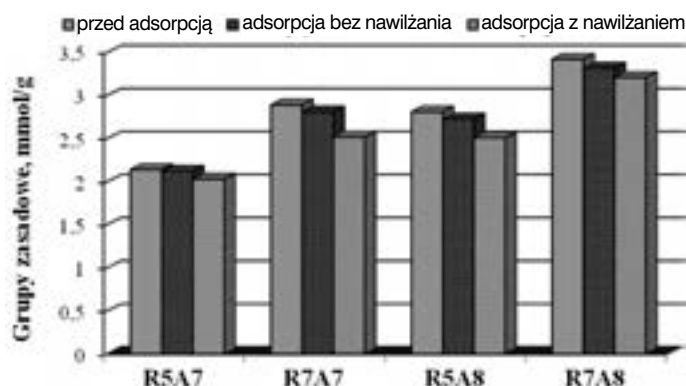


Fig. 4. Changing the basic group content after NO_2 adsorption in dry and mix dry conditions

Rys. 4. Zmiany zawartości zasadowych grup funkcyjnych na skutek adsorpcji NO_2 w warunkach suchych: bez nawilżania (a) i po uprzednim nawilżeniu złoża (b)

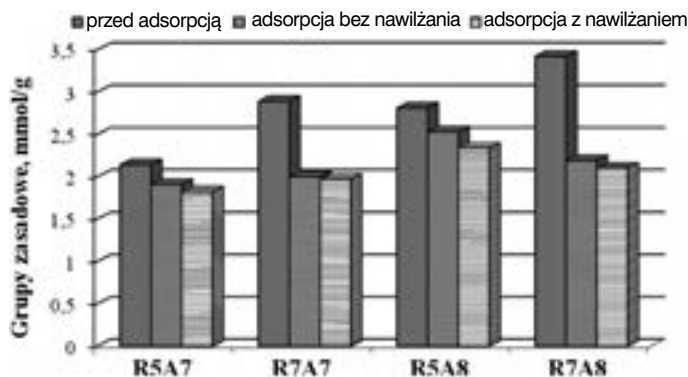


Fig. 5. Changing the basic group content after NO₂ adsorption in wet and mix wet conditions

Rys. 5. Zmiany zawartości zasadowych grup funkcyjnych na skutek adsorpcji NO₂ w warunkach wilgotnych: bez nawilżania (a) i po uprzednim nawilżeniu złoża (b)

LITERATURA

- [1] M. Cárdenas Rodríguez, L. Dupont-Courtade, W. Oueslati, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2016, **53**, 1.
- [2] K. Zhang, S. Batterman, *Sci. Total. Environ.* 2013, **450-451**, 307.
- [3] V. Blanes-Vidal, *Chemosphere* 2015, **120**, 371.
- [4] R. Peled, *Atmos. Environ.* 2011, **45**, 1781.
- [5] A. Tabaku, G. Bejtija, S. Bala, E. Toci, J. Resuli, *Atmos. Environ.* 2011, **45**, 7540.
- [6] L. Paoli, I. Maslaňáková, A. Grassi, M. Bačkor, S. Loppi, *Ecotox. Environ. Safe.* 2015, **122**, 377.
- [7] D. Landau, L. Novack, M. Yitshak-Sade, B. Sarov, I. Kloog, R. Hershkovitz, I. Grotto, I. Karakis, *Chemosphere* 2015, **139**, 340.
- [8] T. Kuramochi, A. Ramírez, W. Turkenburg, A. Faaij, *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2012, **10**, 310.
- [9] R.Ch. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, Taylor & Francis Group, Boca Raton 2005.
- [10] V. Meeyooa, J.H. Leea, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Catal. Today* 1998, **44**, 67.
- [11] P. Nowicki, P. Skibiszewska, R. Pietrzak, *Adsorption* 2013, **19**, 521.
- [12] V.O. Njoku, K.Y. Foo, M. Asif, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 2014, **250**, 198.
- [13] P. Nowicki, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2011, **166**, 1039.
- [14] R. Pietrzak, P. Nowicki, H. Wachowska, *Appl. Surf. Sci.* 2009, **255**, 3586.
- [15] H. Benaddi, T.J. Bandosz, J. Jagiello, J. Schwarz, A.J. Rarzand, P. Legras, F. Bequin, *Carbon* 2000, **38**, 669.
- [16] T. Tay, S. Uçar, S. Karagöz, *J. Hazard. Mater.* 2009, **165**, 481.
- [17] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, *Energy Fuels* 2009, **23**, 2205.
- [18] J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, *Fuel Process. Technol.* 2010, **91**, 1345.
- [19] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Bioresour. Technol.* 2012, **104**, 679.
- [20] A. Bagreev, T.J. Bandosz, *Carbon* 2001, **39**, 2303.
- [21] A.A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy, *Dyes Pigments* 2008, **76**, 282.
- [22] Su-H Jung, Joo-Sik Kim, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014, **107**, 116.
- [23] Feng-Chin Wu, Ru-Ling, *Sep. Purif. Technol.* 2005, **47**, 10.
- [24] J. Yang, K. Qiu, *Chem. Eng. J.* 2010, **165**, 209.
- [25] P. Nowicki, A. Bazan, J. Kazmierczak-Razna, R. Pietrzak, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2015, **33**, nr 6-8, 581.
- [26] P. Nowicki, J. Kazmierczak, R. Pietrzak, *Powder Technol.* 2015, **269**, 312.
- [27] A.C. Deiana, M.F. Sardella, H. Silva, A. Amaya, N. Tancredi, *J. Hazard. Mater.* 2009, **172**, 13.
- [28] A. Aygün, S. Yenisooy-Karakas, I. Duman, *Micropor. Mesopor. Mat.* 2003, **66**, 189.
- [29] M. Hofman, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2011, **170**, 202.
- [30] R. Pietrzak, *Acta Phys. Pol.* 2010, **118**, nr 3, 487.
- [31] R. Alves Fiuza Jr., R. Medeiros de Jesus Neto, L. Bacelar Correia, H. Martins Carvalho Andrade, *J. Environ. Manage.* 2015, **16**, 198.
- [32] P. Nowicki, M. Suptat, J. Przepiórski, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2012, **195-196**, 7.
- [33] C. Petit, T.J. Bandosz, *Micropor. Mesopor. Mat.* 2008, **114**, 137.
- [34] J.M. del Valle, *J. Supercrit. Fluids* 2015, **96**, 180.
- [35] A.L. Oliveira, L.N.L. Pozza, D.N. Santos, E.S. Kamimura, E. Vicente, F.A. Cabral, *J. Supercrit. Fluids* 2013, **83**, 65.
- [36] A. Wüst Zibetti, A. Aydi, M. Arauco Livia, A. Bolzan, D. Barth, *J. Supercrit. Fluids* 2013, **83**, 133.
- [37] E. Rój, A. Dobrzyńska-Inger, K. Grzęda, D. Kostrzewa, *Przem. Chem.* 2013, **92**, 1358.
- [38] H.P. Boehm, *Carbon* 1994, **32**, 759.

korozja kosztuje! *

*) straty korozyjne szacuje się na 3-6% PKB

- jak zapobiegać korozji? - jak zdobyć aktualne informacje o nowych technologiach i materiałach do zabezpieczeń antykorozyjnych? - jak znaleźć literaturę fachową?

ochrona przed korozją | 59. rok wydawania

„Ochrona przed Korozją” to czasopismo:

• zajmujące się wszelkimi aspektami korozji i ochrony przed korozją

• oferujące aktualną i fachową informację dotyczącą zagadnień branżowych, nowych technologii, materiałów, urządzeń, z dostępem do bazy artykułów technicznych on-line

• wydawane od ponad 50 lat, co miesiąc

Zapraszamy do prenumeraty:

www.sigma-not.pl

www.ochronapredkorozja.pl

Na życzenie wysyłamy bezpłatny egzemplarz okazowy.

Redakcja: tel/fax: (32) 231 02 24

e-mail: redakcja@ochronapredkorozja.pl

[D-2] A Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak

**Removal of NO₂ by carbonaceous adsorbents obtained from residue after
supercritical extraction of marigold**

Adsorption, 2016, 22 (4), 465-471

Removal of NO_2 by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold

A. Bazan, P. Nowicki & R. Pietrzak

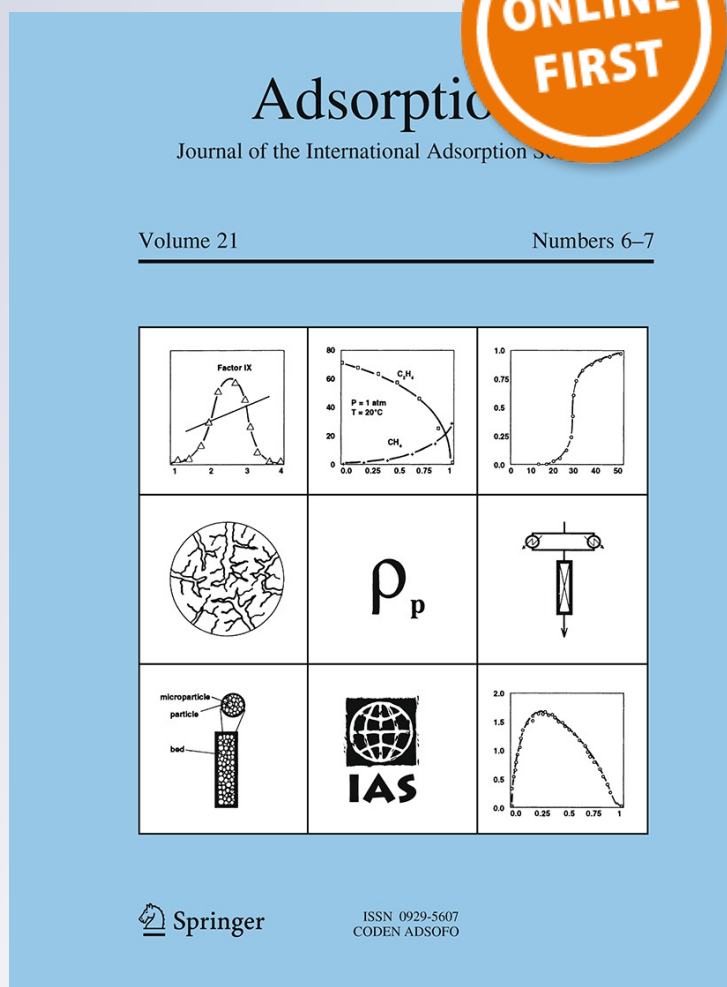
Adsorption

Journal of the International Adsorption Society

ISSN 0929-5607

Adsorption

DOI 10.1007/s10450-015-9709-1



Your article is published under the Creative Commons Attribution license which allows users to read, copy, distribute and make derivative works, as long as the author of the original work is cited. You may self-archive this article on your own website, an institutional repository or funder's repository and make it publicly available immediately.

Removal of NO₂ by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold

A. Bazan¹ · P. Nowicki¹ · R. Pietrzak¹

Received: 30 September 2015 / Revised: 27 October 2015 / Accepted: 29 October 2015
© The Author(s) 2015. This article is published with open access at Springerlink.com

Abstract Carbonaceous adsorbents were obtained from the residue after supercritical extraction of marigold subjected to physical activation and used as nitrogen dioxide and iodine adsorbents. The effect of carbonisation and activation temperature on the textural parameters, acid–base character of the surface and sorption properties of the activated carbons was tested. The materials obtained were activated carbons of low-developed surface area varying from 2 to 206 m²/g, showing clearly basic character of the surface. The results proved that proper selection of the carbonisation and activation procedure of the residue after supercritical extraction of marigold permitted obtaining carbonaceous adsorbents with good capacity toward liquid as well as gas inorganic pollutants. The effectiveness of NO₂ removal was found to depend to large extent on the conditions of adsorption. The preliminary wetting of the adsorbent bed was shown to significantly increase the amount of pollutants removed.

Keywords Residue after supercritical extraction · Physical activation · Activated carbons · NO₂ removal, Iodine adsorption

1 Introduction

One of the most important measures aimed at protection of the natural environment is restriction of emission of pollutants (Emami and Azizian 2014; Nowicki et al. 2014; Pietrzak and Bandosz 2007; Tyszczyk-Rotko et al. 2014; Wiśniewska 2012; Wiśniewska et al. 2013, Wiśniewska and Szewczuk-Karpisz 2013; Nosal-Wiercińska et al. 2015). One of the most effective methods for elimination of pollutants is their adsorption by activated carbons (Bansal and Goyal 2005; Guo et al. 2013; Nowicki et al. 2013). Thanks to their strongly developed porous structure, activated carbons show very good sorption properties, from both liquid and gas phase and that is why they have been applied in many areas (Aysu and Küçük 2015; Kazmierczak et al. 2013; Nowicki et al. 2008). Continuous broadening of the range of their use leads to increased demands for activated carbon adsorbents, which stimulates the search for new carbon precursors. The most interesting materials (among those previously proposed in literature) are all kinds of post-agricultural waste materials (Achaw and Afrane 2008; Kazmierczak-Razna et al. 2015; Martínez et al. 2006; Nowicki et al. 2012). Attractive precursors of activated carbons can be also the waste products left after extraction of plant raw materials with supercritical CO₂.

The process of supercritical extraction is employed in pharmaceutical, cosmetic, food and fuel industries. It is used for extraction of dyes, aromas, fatty acids, active ingredients of plant origin used in production of cosmetics, or for decaffeination of coffee (Gracia et al. 2007; Hulbert et al. 1998; Mushtaq et al. 2015). The interest in supercritical extraction has been recently increasing and it is expected that the amount of waste products accompanying this process will increase. The possibility of use of such

✉ R. Pietrzak
pietrob@amu.edu.pl

¹ Laboratory of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland

waste for the production of activated carbons seems not only an attractive method of their utilisation but is also an economic method for obtaining effective adsorbents of pollutants from liquid and gas phase (Reverchon 1997; Rój et al. 2013; Zhao and Zhang 2013; del Valle 2015).

In view of the above, the main aim of the study was to obtain the activated carbons by carbonisation and physical activation of the waste left after supercritical extraction of marigold and application of the adsorbents prepared for removal of gas and liquid phase pollutants represented by nitrogen dioxide and iodine. In addition, we studied the effect of the temperature of carbonisation and activation on physicochemical and sorption properties of the activated carbons.

2 Experimental

2.1 Sample preparation

The starting material (**M**) was the residue after supercritical extraction of marigold in the form of powder with particle size range of 0.10–0.75 mm and moisture content of 4.9 wt%. At first the precursor was subjected to carbonisation process that was carried out in a quartz tubular reactor heated by horizontal furnace, under a stream of nitrogen flown at the rate of 0.170 L/min. The samples were heated (5°/min) from room temperature to the final carbonisation temperature of 500 (**M5**) and 700 °C (**M7**). The samples were kept at the maximum temperature for 60 min and then cooled down in inert atmosphere. Carbonisation products were next subjected to physical activation (**A**). This process was carried out at a temperature of 700 (**A7**) or 800 °C (**A8**) under a stream of carbon dioxide flown at the rate of 0.250 L/min, for 60 min.

2.2 Analytical procedures

The elemental analysis of the precursor, carbonisation products and activated carbons was performed by using elemental analyser Vario EL III. The standard test method ASTM D2866-94 (2004) for the ash content determination was applied. The samples were burnt in a microwave oven at 850 °C for 60 min.

The porous structure of activated carbons was characterised by nitrogen adsorption–desorption isotherms measured on Autosorb iQ at –196 °C. The surface area of activated carbons was calculated by Brunauer-Emmett-Teller method. The total pore volume was calculated at a relative pressure of approximately $p/p_0 = 0.99$. The average pore diameter (d) was determined on the basis of surface area (S_{BET}) and the total pore volume (V_t), $d = 4V_t/S_{\text{BET}}$. Furthermore, the micropore volume and micropore area were determined using the t-plot method.

The content of surface oxygen functional groups was determined by the Boehm method Boehm (1994). The pH of activated carbons was measured using the following procedure: 0.2 g of each sample was added to 10 ml of distilled water and the suspension was stirred overnight to reach equilibrium. Then the pH of the suspension was measured on a pH-meter manufactured by Metrohm Ion Analysis (Switzerland) equipped in Unitrode Pt1000 (combined glass pH electrode with temperature sensor).

For the evaluation of NO₂ sorption capacity, the samples were tested in two variants: in dry conditions (**D**) and after pre-humidification of activated carbon's bed by the air of 70 % humidity for 30 min so in mix-dry conditions (**MD**). The samples (bed volume 3 cm³) were packed into a glass column. Dry air with 0.1 % of NO₂ was passed through the dry or pre-humidified bed of the adsorbent at 0.450 L/min. The breakthrough of NO₂ was monitored using Q-RAE PLUS PGM-2000/2020 with electrochemical sensors. The tests were stopped at the breakthrough concentration of 20 ppm (electrochemical sensor limits). After that, the desorption of NO₂ from the adsorbent bed was monitored. Additionally, to check the NO₂ reduction as a result of its reaction with carbonaceous material, the concentration of NO in the system was also monitored till 200 ppm. The interaction capacities of each sorbent in terms of milligram of NO₂ per gram of adsorbent were calculated according to the formula proposed by Nowicki et al. (2010).

The iodine sorption ability of the adsorbents was determined according to the following procedure: Portions of 0.2 g of the samples sieved to a particle size below 1 mm were placed in 250 ml flasks and 4 ml of 5 % HCl was added. Then 20 ml of stock 0.1 M iodine solution was added to it and the mixture was shaken for 4 min in a shaker. All the samples were filtered through filter paper and next washed with 50 ml of water. The resulting solution was titrated with 0.1 M sodium thiosulphate (1 % starch solution as an indicator) until the solution become colourless.

3 Results and discussion

3.1 Elemental composition of the chars and activated carbons

Because of a low contribution of carbon in the initial material, the residue after supercritical extraction of marigold was subjected to carbonisation at two temperatures, 500 or 700 °C, followed by physical activation with CO₂ at 700 or 800 °C. According to the data presented in Table 1, the process of carbonisation leads to a considerable increase in the contents of carbon, nitrogen and sulphur relative to the corresponding contents in the initial material

Table 1 Elemental analysis of the precursor, chars and activated carbons and the yield of carbonisation and physical activation processes (wt%)

Sample	Ash	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf*}	Yield
M	9.0	49.0	11.3	3.3	0.1	36.3	–
M5	26.1	72.3	2.1	4.5	0.3	20.8	32.1
M7	30.5	77.4	0.7	4.0	0.6	17.3	25.3
M5A7	33.9	79.8	0.4	4.8	0.4	14.6	73.0
M7A7	38.0	82.8	0.6	4.7	0.5	11.4	77.6
M5A8	49.2	59.1	2.5	5.2	0.3	32.9	59.3
M7A8	53.9	81.0	2.3	6.9	0.6	9.2	65.5

^{daf} dry ash-free basis, * by difference

(M). Increased content of C^{daf} is accompanied by a notable decrease in the contents of hydrogen and oxygen, greater for char M7. The processes taking place on carbonisation of the residue after supercritical extraction of marigold also result in a significant increase in the content of ash; sample M7 has three times higher level of ash than the initial material.

Physical activation with CO₂ also induces changes in the elemental composition of the activated carbons obtained. In samples of activated carbons M5A7, M7A7, M7A8, further increase in the content of carbon with respect to that in chars M5 and M7 is observed. Only for M5A8 the content of carbon is by over 13 wt% smaller than that in M5, which can be attributed to excessive burning of carbon under activation at 800 °C. All activated carbons show higher content of N^{daf} relative to the precursor and carbonisates, which may follow from the presence of heterocyclic nitrogen groups resistant to the effect of high temperatures. The content of sulphur in the carbon adsorbents obtained is similar, irrespective of the activation temperature. The changes in content of oxygen and hydrogen are more complex. Samples M5A7 and M7A7 show much lower contribution of hydrogen and oxygen than the corresponding chars, whereas samples M5A8 and M7A8, activated at 800 °C, show the reverse tendencies. A drastic increase in O^{daf} to 32.9 wt% observed in sample M5A8 confirms the earlier assumption of excessive burn of carbon upon activation at this temperature. The process of physical activation causes also a significant increase in the content of mineral substance in the carbon materials obtained, in particular in those activated at 800 °C.

3.2 Textural parameters of the activated carbons

As follows from Table 2 data, physical activation does not permit effective development of surface area, in particular in the samples activated at 700 °C. The surface area of the

samples activated at 700 °C varies from 2 to 4 m²/g, so their porous structure was not effectively developed, most probably because of a too small difference between the temperatures of carbonisation and activation. At the present stage of research it cannot be excluded that the majority of pores generated in the process of sample activation was blocked by the mineral substance present in the structure of activation products, which is indicated by high values of the mean pore diameters of 31.7 and 17.7 nm in M5A7 and M7A7, respectively. However, detail explanation of this question needs further study.

The activation temperature increased by 100 °C brings materials of surface area and pore volume much higher than those of M5A7 and M7A7. The most developed surface area and porous structure shows sample M5A8, obtained by activation of char M5 at 800 °C. Analysis of textural parameters of M5A8 and M7A8 reveals that also the carbonisation temperature has a significant effect on the porous structure of the activated carbons. According to Table 2 data, the activated carbon obtained from M5 char is characterised by twofold greater surface area than analogous sample prepared by activation of the M7 char. Most probably it follows from the fact that the carbon structure of the carbonisate obtained at 700 °C shows much higher ordering, so it is much less susceptible to the activating agent—carbon dioxide. Analysis of Table 2 also implies that samples M5A8 and M7A8 show mesoporous structure with micropores contribution of about 25–35 % in the total pore volume. Considerable predominance of mesopores in the structure of the adsorbents obtained is confirmed by the shape of adsorption/desorption isotherms (in particular by the presence of broad hysteresis loops, see Fig. 1) and the average pore diameter value of 3.6–3.7 nm.

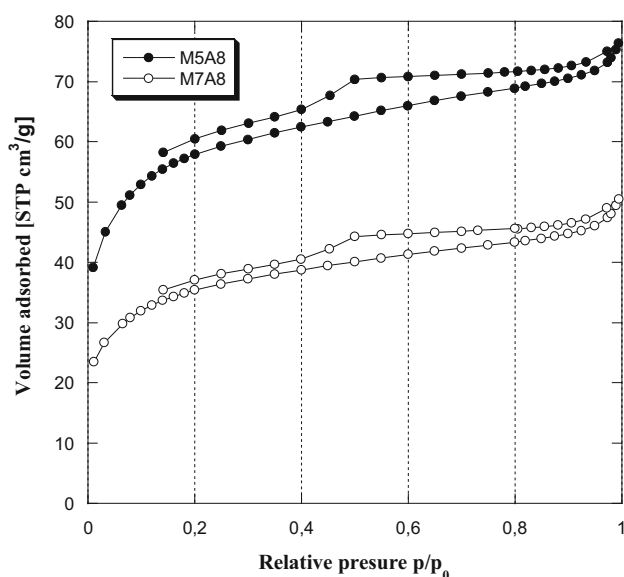
3.3 Acid–base properties of the precursor, chars and activated carbons

According to the results collected in Table 3, the precursor used in the studies shows acidic character of surface as follows from its pH of 4.3 and over four times higher content of acidic than basic groups. Interestingly, the processes of both carbonisation and activation, irrespective of their temperatures, result in removal of acidic groups and a considerable increase in the basic groups. The pH value after thermo-chemical treatment is 10.4–11.6, while the content of basic functional groups varies from 5.01 to 8.37 mmol/g.

The number of basic oxygen groups on the surface depends to a significant degree on the temperature of carbonisation and in particular on that of activation. With increasing temperature of carbonisation, the number of basic groups increases, although the difference between the samples carbonised at 500 and 700 °C is only 0.19 mmol/

Table 2 Textural parameters of the activated carbons obtained

Sample	Surface area (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
M5A7	2	0.01	0.007	~0	31.78
M7A7	4	0.05	0.009	~0	17.71
M5A8	206	100	0.118	0.04	3.79
M7A8	125	51	0.079	0.02	3.63

**Fig. 1** Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms of the activated carbons obtained at 800 °C**Table 3** Acid–base properties of the precursor, chars and activated carbons obtained

Sample	Acidic groups (mmol/g)	Basic groups (mmol/g)	pH
M	5.25	1.29	4.3
M5	0.00	5.01	11.2
M7	0.00	5.20	11.6
M5A7	0.00	5.51	10.4
M7A7	0.00	5.75	11.0
M5A8	0.00	7.74	10.6
M7A8	0.00	8.37	11.2

g. The activation with CO₂ results in a further increase in the amount of basic surface groups, especially on the surfaces of samples M5A8 and M7A8, activated at 800 °C. The strongly basic character of the surfaces of activated carbons obtained is probably a consequence of the fact that the activator applied (CO₂) and the high temperature of activation are favourable for generation of basic groups (Nowicki et al. 2008).

3.4 Nitrogen dioxide adsorption

None of the carbonisates obtained shows sorption properties towards nitrogen dioxide, both in dry and mix-dry conditions. Fortunately, activated carbons do show them (Table 4), especially when the adsorption was performed in mix-dry conditions (after preliminary wetting of the adsorbent with a stream of wet air of 70 % humidity). The sorption capacities of activated carbons are to a significant degree dependent on the carbonisation and activation temperatures, but first of all on the conditions of adsorption. The most effective adsorbent in dry conditions was sample M7A8 whose sorption capacity of 29.2 mg/g was about twice higher than that of the other samples. Also in mix-dry conditions this sample showed very good sorption capacity. The most effective adsorbent in mix-dry conditions was however, sample M5A7, whose sorption capacity reached over 102.1 mg NO₂/g_{ads}, which was over six times greater than in the dry conditions (16.3 mg/g). For the other carbon samples studied, preliminary wetting with humid air resulted in only twice increased sorption capacity. Interestingly, a comparison of the data presented in Tables 4 and 5 reveals that although the activated carbon samples obtained have poorly developed porous structure, they show comparable or even better sorption properties towards NO₂, than the materials obtained by chemical activation of post-agricultural or post-industrial waste with KOH, characterised by much better textural parameters.

The effect of the carbonisation and activation temperatures on the sorption capacities was different, see Table 4. For the samples activated at 700 °C (M5A7, M7A7), an increase in the carbonisation temperature by 200 °C deteriorates the sorption capacities, both in dry and in mix-dry

Table 4 NO₂ breakthrough capacities of the activated carbons obtained

Sample	Dry conditions (mg/g)	Mix dry conditions (mg/g)
M5A7	16.3	102.1
M7A7	13.4	26.9
M5A8	12.0	23.1
M7A8	29.2	66.7

Table 5 Adsorption capacities of commercial activated carbons and materials obtained by activation of post-industrial or post-agricultural waste materials

Material	NO ₂ /Iodine adsorption (mg/g)	Maximum adsorption capacity (mg/g)	References
Plum stones	NO ₂	65.0	(Nowicki et al. 2010)
Sawdust pellets	NO ₂	43.1	(Pietrzak 2010)
Waste tires	NO ₂	11.4	(Hofman and Pietrzak 2011)
CWZ-22	Iodine	Min. 750.0	(Nowicki et al. 2015)
Norit SX2	Iodine	Min. 800.0	(Nowicki et al. 2015)
Pistachio nut shells	Iodine	1280.0	(Nowicki et al. 2015)
Cherry stones	Iodine	996.0	(Pietrzak et al. 2014)

conditions. For the samples activated at 800 °C, the reverse is true.

Similar shapes of the curves illustrating the changes in NO₂ concentration upon adsorption in dry and mix-dry conditions (Fig. 2) suggests that the mechanism of adsorption for the majority of samples is similar. Only for sample M7A8 a different course of the curve was observed for the adsorption in mix-dry conditions in which a slow increase in the concentration of NO₂ was noted up to a limiting value of 20 ppm. For the other samples, for a relatively long time the concentration of NO₂ was zero, then there was a breakthrough and a rapid increase in NO₂ concentration to 20 ppm. According to Fig. 2a and b, the preliminary wetting of the adsorbent with a stream of humid air causes an extension of the time in which the NO₂ concentration recorded is zero, which to a certain degree explains the higher sorption capacities of the activated carbons obtained in these conditions. A probable reason for such behaviour in mix-dry conditions is generation of a film of water on the adsorbent surface with which NO₂ molecules can react to give HNO₃ and HNO₅ acids, so the amount of adsorbed nitrogen dioxide increases.

A rapid decrease in NO₂ concentration after cutting off its flow to the adsorbent bed suggests that the majority of adsorbed NO₂ has been permanently bound in the porous structure of the activated carbons, so it underwent chemisorption. This process is possible thanks to the presence of a considerable content of mineral substance (Table 1) and oxygen functional groups of basic character (Table 3). Only for samples M5A7 and M5A8, when adsorption is performed in mix-dry conditions, rinsing of adsorbent bed with a stream of pure air for 30 min does not permit a decrease in the NO₂ concentration to zero ppm.

To characterise in more detail the processes taking place in the adsorbent bed, also the changes in NO concentration were analysed. Nitrogen oxide can be formed as a result of reduction of NO₂ upon reaction with oxygen groups and/or carbon matrix. The character of the curves presented in Fig. 3 implies that the effectiveness of NO₂ reduction

depends on the conditions of adsorption and is the most intense for mix-dry adsorption. What is important, in particular from the ecological point of view, irrespective of the variant of adsorption, for the majority of activated carbon samples, except for samples M5A7 and M5A8 when adsorption was performed in mix-dry conditions, the concentration of NO did not exceed 60 ppm.

3.5 Sorption abilities toward iodine

Analysis of the data presented in Table 5 shows that the temperatures of carbonisation and activation have a significant influence on the effectiveness of iodine removal by the adsorbents studied. With increasing temperature of carbonisation of the initial material, the adsorption capacity towards iodine considerably increases. A similar effect is observed on the temperature of activation increased from 700 to 800 °C. It is probably a consequence of much better developed porous structure and surface area of these samples. The least effective adsorbent towards iodine was char M5, which can only adsorb 417 mg of iodine.

It should be emphasised that the activated carbons obtained by physical activation of chars M5 and M7 at 800 °C are more effective in iodine removal than the commercially available carbons (Table 5) and show the effectiveness comparable to that of the products of chemical activation of such precursors as pistachio nut shells or cherry stones.

4 Conclusions

The above presented results have shown that the residue after supercritical extraction of marigold can be used as precursor for production of effective carbonaceous adsorbents. The activated carbon samples based on this material show much content of mineral matter, not well-developed surface area and a large number of functional groups of basic character. Therefore, further studies should be aimed

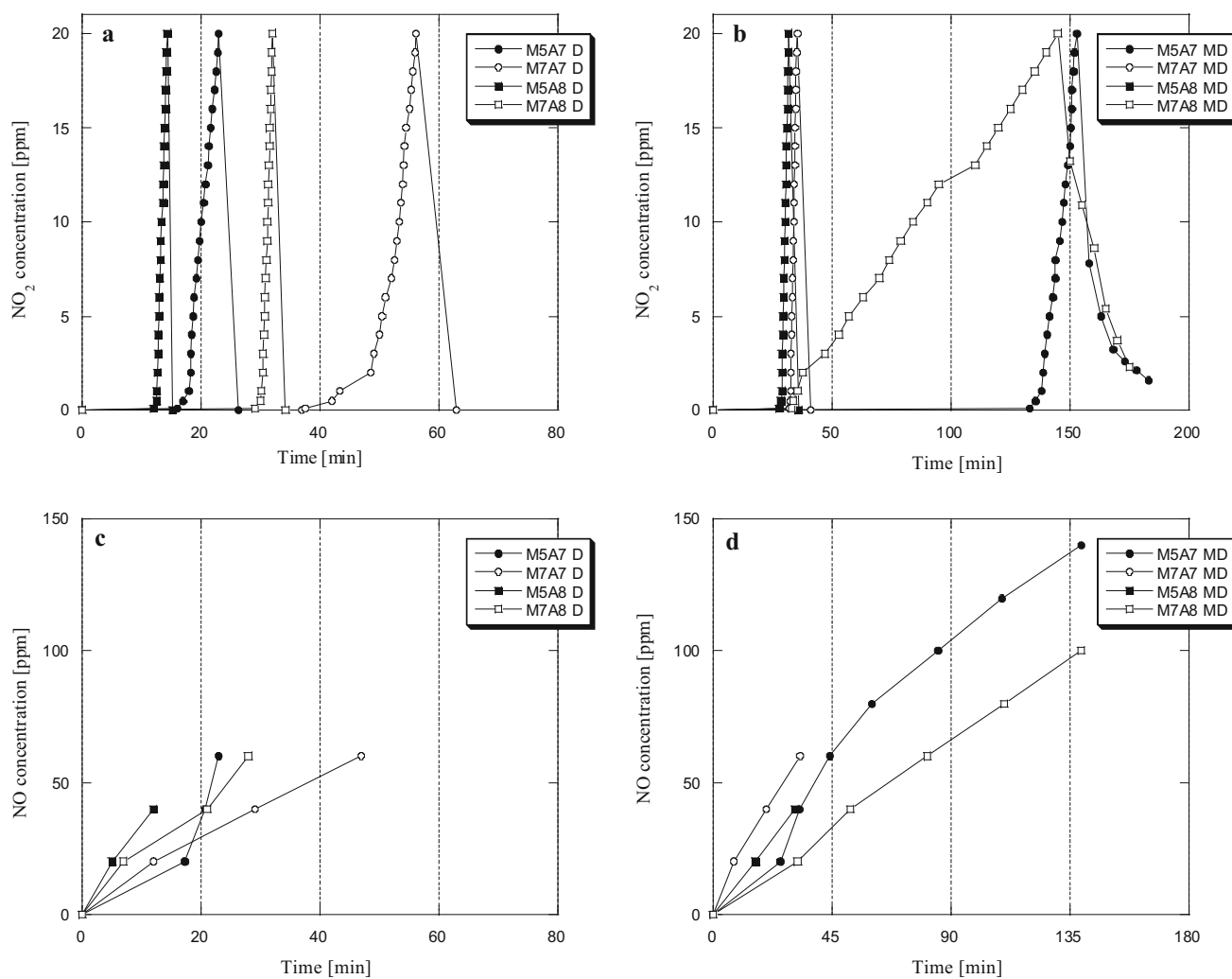
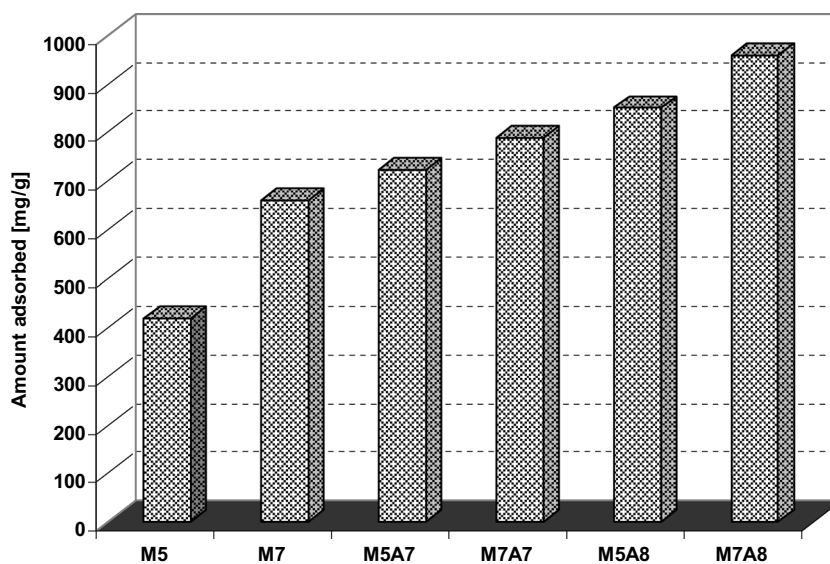


Fig. 2 NO₂ breakthrough curves for the activated carbons studied in dry (a) and mix dry conditions (b); NO emission curves for the activated carbons obtained during NO₂ adsorption in dry (c) and mix dry conditions (d)

Fig. 3 Adsorption of iodine on chars and activated carbons (mg/g)



at optimisation of the textural parameters of the adsorbents obtained so that these materials could be used in near future for effective removal of impurities from gas and liquid phase. The study has also shown that the effectiveness of gas pollutants removal depends first of all on the conditions of adsorption, so their effect should also be a subject of future studies.

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

References

- Achaw, O.W., Afrane, G.: The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons. *Micropor. Mesopor. Mat.* **112**, 284–290 (2008)
- Aysu, T., Küçük, M.M.: Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from *Ferula orientalis*. *Int. J. Environ. Sci. Te.* **12**, 2273–2284 (2015)
- Bansal, RCh., Goyal, M.: *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group, Boca Raton (2005)
- Boehm, H.P.: Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **32**, 759–769 (1994)
- Del Valle, J.M.: Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: going from the laboratory to the industrial application. *J. Supercrit. Fluid.* **96**, 180–199 (2015)
- Emami, Z., Azizian, S.: Preparation of activated carbon from date sphate using microwave irradiation and investigation of its capability for removal of dye pollutant from aqueous media. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **108**, 176–184 (2014)
- Gracia, I., Rodríguez, J.F., García, M.T., Alvarez, A., García, A.: Isolation of aroma compounds from sugar cane spirits by supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluid.* **43**, 37–42 (2007)
- Guo, Y., Li, Y., Zhu, T., Ye, M., Wang, X.: Adsorption of SO₂ and chlorobenzene on activated carbon. *Adsorption* **19**, 1109–1116 (2013)
- Hofman, M., Pietrzak, R.: Adsorbents obtained from waste tires for NO₂ removal under dry conditions at room temperature. *Chem. Eng. J.* **170**, 202–208 (2011)
- Hulbert, G.J., Biswal, R.N., Walker, T.H., Mehr, C.B., Collins, J.L.: Solid/liquid extraction of caffeine from guaraná with methylene chloride. *Food Sci. Technol. Int.* **4**(1), 53–58 (1998)
- Kazmierczak, J., Nowicki, P., Pietrzak, R.: Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation. *Adsorption* **19**, 273–281 (2013)
- Kazmierczak-Razna, J., Gralak-Podemska, B., Nowicki, P., Pietrzak, R.: The use of microwave radiation for obtaining activated carbons from sawdust and their potential application in removal of NO₂ and H₂S. *Chem. Eng. J.* **269**, 352–358 (2015)
- Martinéz, M.L., Torres, M.M., Guzmán, C.A., Maestri, D.M.: Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Ind. Crop. Prod.* **23**, 23–28 (2006)
- Mushtaq, M., Sultana, B., Anwar, F., Adnan, A., Rizvi, S.S.H.: Enzyme-assisted supercritical fluid extraction of phenolic antioxidants from pomegranate peel. *J. Supercrit. Fluid.* **104**, 122–131 (2015)
- Nosal-Wiercińska, A., Grochowski, M., Wiśniewska, M., Tyszczyk-Rotko, K., Yilmaz, S., Yagmur, S., Saglikoglu, G., Yanik, S.: Adsorption of selected amino acids at mercury/aqueous solution of chlorate (VII) interface; dependence on the supporting electrolyte concentration. *Ads. Sci. Tech.* **33**, 553–558 (2015)
- Nowicki, P., Pietrzak, R., Wachowska, H.: Comparison of physicochemical properties of nitrogen-enriched activated carbons prepared by physical and chemical activation of brown coal. *Energy Fuels* **22**, 4133–4138 (2008)
- Nowicki, P., Wachowska, H., Pietrzak, R.: Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO₂. *J. Hazard. Mater.* **181**, 1088–1094 (2010a)
- Nowicki, P., Skrzypczak, M., Pietrzak, R.: Effect of activation method on the physicochemical properties and NO₂ removal abilities of sorbents obtained from plum stones (*Prunus domestica*). *Chem. Eng. J.* **162**(2), 723–729 (2010b)
- Nowicki, P., Supłat, M., Przepiórski, J., Pietrzak, R.: NO₂ removal on adsorbents obtained by pyrolysis and physical activation of corrugated cardboard. *Chem. Eng. J.* **195**, 7–14 (2012)
- Nowicki, P., Skibiszewska, P., Pietrzak, R.: NO₂ removal on adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Adsorption* **19**, 521–528 (2013)
- Nowicki, P., Skibiszewska, P., Pietrzak, R.: Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Chem. Eng. J.* **248**, 208–215 (2014)
- Nowicki, P., Bazan, A., Kazmierczak-Razna, J., Pietrzak, R.: Sorption properties of carbonaceous adsorbents obtained by pyrolysis and activation of pistachio nut shells. *Adsorpt. Sci. Technol.* **33**(6–8), 581–586 (2015)
- Pietrzak, R.: Sawdust pellets from coniferous species as adsorbents for NO₂ removal. *Bioresour. Technol.* **101**, 907–913 (2010)
- Pietrzak, R., Bandosz, T.J.: Reactive adsorption of NO₂ at dry conditions on sewage sludge-derived materials. *Envir. Sci. Tech.* **41**, 7516–7522 (2007)
- Pietrzak, R., Nowicki, N., Kazmierczak, J., Kuszynska, I., Goscińska, J., Przepiórski, J.: Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chem. Eng. Res. Des.* **92**, 1187–1191 (2014)
- Reverchon, E.: Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J. Supercrit. Fluid.* **10**, 1–37 (1997)
- Rój, E., Dobrzyńska-Inger, A., Grzęda, K., Kostrzewa, D.: Ekstrakcja nadkrytyczna surowców roślinnych. *Przem. Chem.* **92**, 1358–1363 (2013)
- Tyszczyk-Rotko, K., Bęczkowska, I., Nosal-Wiercińska, A.: Simple, selective and sensitive voltammetric method for the determination of herbicide (paraquat) using a bare boron-doped diamond electrode. *Diam. Relat. Mater.* **50**, 86–90 (2014)
- Wiśniewska, M.: The temperature effect on the adsorption mechanism of polyacrylamide on the silica surface and its stability. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 3094–3101 (2012)
- Wiśniewska, M., Szewczuk-Karpisz, K.: Removal possibilities of colloidal chromium (III) oxide from water using polyacrylic acid. *Environ. Sci. Pollut. R.* **20**, 3657–3669 (2013)
- Wiśniewska, M., Nosal-Wiercińska, A., Dąbrowska, I., Szewczuk-Karpisz, K.: Effect of the solid pore size on the structure of polymer film at the metal oxide/polyacrylic acid solution interface—temperature impact. *Micropor. Mesopor. Mat.* **175**, 92–98 (2013)
- Zhao, S., Zhang, D.: Supercritical fluid extraction and characterisation of Moringa oleifera leaves oil. *Sep. Purif. Technol.* **118**, 497–502 (2013)

[D-3] A. Bazan, P. Nowicki, P. Pótrolniczak, R. Pietrzak

**Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after
supercritical extraction of hops**

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125 (3), 1199-1204

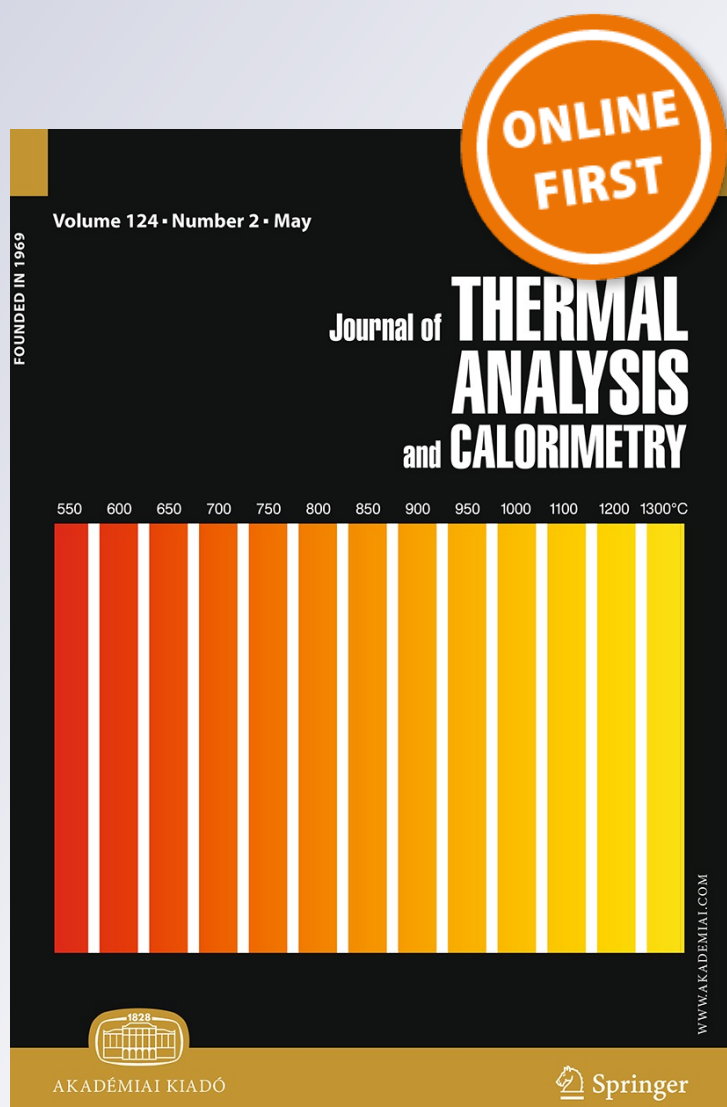
Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops

**A. Bazan, P. Nowicki, P. Półrolniczak &
R. Pietrzak**

**Journal of Thermal Analysis and
Calorimetry**
An International Forum for Thermal
Studies

ISSN 1388-6150

J Therm Anal Calorim
DOI 10.1007/s10973-016-5419-5



Your article is published under the Creative Commons Attribution license which allows users to read, copy, distribute and make derivative works, as long as the author of the original work is cited. You may self-archive this article on your own website, an institutional repository or funder's repository and make it publicly available immediately.

Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops

A. Bazan¹ · P. Nowicki¹ · P. Półrolniczak² · R. Pietrzak¹

Received: 6 November 2015 / Accepted: 23 March 2016
© The Author(s) 2016. This article is published with open access at Springerlink.com

Abstract Activated carbons have been obtained by physical activation of residue left after supercritical extraction of hops. The effect of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of the adsorbents prepared was tested. The carbonaceous materials were characterised by low-temperature nitrogen sorption, determination of pH and the number of surface oxygen groups. The thermal properties of the chars and activated carbons were identified by thermogravimetric analysis and differential thermogravimetry. The products of thermochemical treatment of the starting hops were carbonaceous adsorbents of specific surface area ranging from 2 to 416 m² g⁻¹, showing definitely basic character of the surface and moderate thermal stability as evidenced by a considerable mass loss at about 300–400 °C. The results obtained in our study have proved that residue left after supercritical extraction of hops (or similar plant materials) can be cheap, easily accessible and promising precursor for activated carbons. The results have also shown that future research should be aimed at the optimum choice of the temperature of carbonation and activation in order to significantly improve the textural parameters of the activated carbons as well as their thermal stability.

Keywords Hops · Activated carbons · Pyrolysis · Physical activation · Physicochemical properties · Thermal stability

Introduction

Activated carbons have been commonly used for separation and purification processes in gas and liquid phases [1–3]. Adsorption from gas phase is used e.g. to remove carbon dioxide, toxic gases, gases containing sulphur (sulphur dioxide and hydrogen sulphide) and nitrogen oxides being particularly toxic components of exhaust gases [4–6]. Carbon sorbents are also used for removal of a number of organic pollutants from liquid phase, in particular organic dyes. The presence of dyes in even very small concentrations can be harmful as they seriously disturb the living processes in water. Moreover, besides being highly toxic and mutagenic, the majority of dyes are very stable and hardly biodegradable [7–9]. In view of the above, careful purification of waste water from organic dyes before release back to the natural environment is very important.

Industrial production of activated carbons is based on the two methods of activation chemical and physical ones. The process of physical activation is realised in two steps, the first is pyrolysis of precursor in a neutral gas atmosphere and the second is the activation of the char obtained with carbon dioxide, steam or their mixture. The chemical activation involves impregnation of precursor with the activating agent (ZnCl₂, H₃PO₄, KOH) and then annealing at high temperatures in a neutral gas atmosphere [10–14].

Recently, much attention has been devoted to obtaining activated carbons from post-agricultural and post-industrial waste products, for example from walnut shells, fruit skins and stones, timber production waste [15–19], used car tyres

✉ R. Pietrzak
pietrob@amu.edu.pl

¹ Laboratory of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland

² Central Laboratory of Batteries and Cells, Institute of Non-Ferrous Metals Division in Poznań, Forteczna 12, 61-362 Poznań, Poland

or phenol–formaldehyde resins and waste sediments posing serious challenge to waste management [20–23]. The possibility of their use for production of carbon adsorbents can significantly contribute to resolution of the problems with utilisation of waste products. The demand for activated carbon adsorbents continually increases stimulating the search for their new precursor.

An important group of activated carbon precursors is that of post-industrial waste left after supercritical extraction of plants or their parts with supercritical CO₂. This process is used for instance for isolation of dyes, aromas or fatty acids, being an effective alternative to the conventional methods of extraction used on industrial scale in cosmetic, pharmaceutical or food industries [24–28]. The method of supercritical extraction is classified as a ‘green chemistry’ process [29–31], which encourages its use and importance. As a consequence, the amount of waste products left after this process considerably increases from 1 year to another. The waste of this type after specific thermochemical treatment can be a cheap precursor material for carbon adsorbents to be applied for removal of pollutants. Obtaining of activated carbons of specific physicochemical properties needs the application of specific parameters of thermal treatment [32–34]. A method very useful for optimisation of activated carbons production and establishing thermal stability of the activation products is the thermogravimetric analysis [35, 36].

The aim of this study was to obtain activated carbons by physical activation of the waste left after supercritical extraction of hops, provided by the Institute of New Chemical Syntheses in Puławy (Poland). The effect of the temperature of pyrolysis on the development of the porous structure of activated carbons, their acid–base properties and thermal stability was tested.

Experimental

Material and preparation of activated carbons

The precursor of activated carbons was residue after supercritical extraction of hops (P). The initial material was first subjected to pyrolysis process at two temperatures 500 (P5) and 700 °C (P7). This process was carried out in a quartz tubular reactor heated by horizontal furnace under a stream of nitrogen with a flow rate of 170 mL min⁻¹. In the final temperature, samples were kept for 1 h and then it was cooled in inert atmosphere. After that, the chars were subjected to physical activation (A) at temperature of 800 °C under a stream of carbon dioxide (rate flow 250 mL min⁻¹), for 1 h.

Analytical procedures

Elemental analysis

The elemental composition of the precursor, chars and activated carbons was determined on an elemental analyser Vario EL III. The standard test method ASTM D2866-94 (2004) for the ash content determination was applied.

Textural parameters

Characterisation of the porous structure of activated carbons was determined by nitrogen adsorption–desorption isotherms measured on Autosorb iQ at –196 °C. Surface area of activated carbons was calculated by Brunauer–Emmett–Teller method. The total pore volume was calculated at a relative pressure of approximately $p/p_0 = 0.99$. The average pore diameter (D) was determined on the basis of surface area and the total pore volume. Micropore volume and area were calculated using *t*-plot method.

pH, surface oxygen groups

The pH of precursor, chars and activated carbons was measured using the following procedure: 0.2 g of each sample was added to 10 mL of distilled water and the suspension was stirred overnight to reach equilibrium. After that, pH of the suspension was measured. The content of surface oxygen functional groups was determined according to the Boehm method [37]. A total of 0.25 g of each sample was placed in 25 mL of 0.1 M HCl or NaOH solutions. The vials were sealed and shaken for 24 h, and then 10 mL of each filtrate was pipetted and the excess of base or acid was titrated with 0.1 M NaOH or HCl, respectively.

Thermal analysis

To characterise thermal stability of the chars and activated carbons prepared, each sample was subjected to thermogravimetric measurements performed on a NETZSCH STA

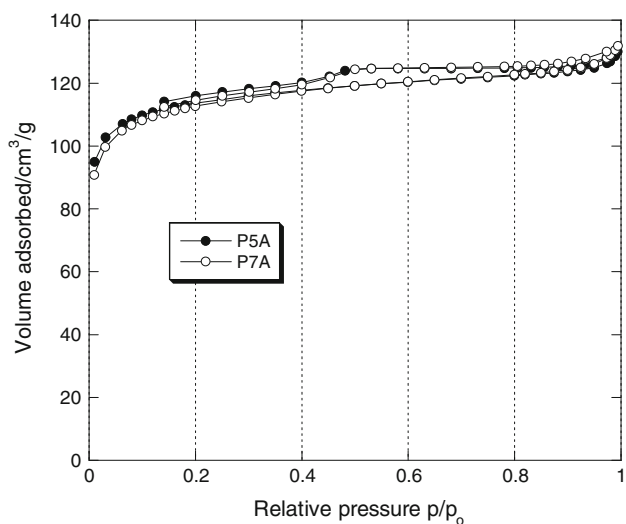
Table 1 Elemental analysis of the precursor, chars and activated carbons

Sample	Ash	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf*}
P	7.6	47.4	9.6	4.8	0.1	38.1
P5	21.9	75.1	3.0	5.7	0.1	16.1
P7	26.2	82.8	3.6	4.1	0.2	9.3
P5A	32.3	75.4	0.4	3.7	1.0	19.5
P7A	36.6	80.5	0.5	4.4	0.5	14.1

^{daf} dry ash-free basis, * by difference

Table 2 Textural parameters of the chars and activated carbons obtained

Sample	Surface area/m ² g ⁻¹	Micropore area/m ² g ⁻¹	Pore volume/cm ³ g ⁻¹	Micropore volume/cm ³ g ⁻¹	Average pore diameter/nm
P5	2	~0	0.003	~0	76.92
P7	2	~0	0.006	~0	58.19
P5A	413	329	0.201	0.14	3.88
P7A	416	319	0.204	0.13	3.91

**Fig. 1** Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms of the activated carbons obtained

409 C/CD, under the following operational conditions: heating rate 10 °C min⁻¹, a dynamic atmosphere of argon (125 mL min⁻¹) in the temperature range of 30–1000 °C.

Results and discussion

Low content of C^{daf} in the initial material (P) makes it a rather unattractive as a precursor of carbon sorbents. That is why the waste left after extraction with supercritical CO₂ was at first subjected to pyrolysis and then to physical activation. As follows from the data presented in Table 1, the products of pyrolysis (especially char P7) show not

only much higher contribution of C^{daf} but also much higher content of ash than the initial material. The increase in the content of C^{daf} is accompanied by a significant decrease in the content of oxygen and hydrogen, as a result of the effect of high temperature on the least thermally stable structural elements of the initial material. The changes in the contents of the other heteroatoms (sulphur and nitrogen) are much smaller.

The process of physical activation results in further changes in the carbon structure, but not as pronounced as those taking place as a result of pyrolysis. The effect of CO₂ and high temperature leads to small changes in the content of C^{daf} . The activated carbons showed a considerable decrease in the content of H^{daf} with respect to that in the corresponding chars, caused mostly by the proceeding aromatisation of carbon structure. Gasification of the surface of both chars by the activating agent is accompanied by an increase in the content of oxygen, sulphur and ash, while the magnitudes of particular changes differ for individual samples P5A and P7A.

Table 2 presents the textural parameters of chars and activated carbons. According to these data, irrespective of the pyrolysis temperature, the materials show very small surface area of only 2 m² g⁻¹. The samples P5 and P7 contain mostly macropores, which is confirmed by the lack of micropores and the mean pore diameters ranging from 58.1 to 76.9 nm.

Much better textural parameters characterised the samples obtained as a result of activation of both chars at 800 °C. Their surface area varied from 413 to 416 m² g⁻¹, while the total pore volume ranged from 0.201 to 0.204 cm³ g⁻¹. As follows from analysis of the data presented in Table 2, the effect of pyrolysis temperature on

Table 3 Acid–base properties of the precursor, chars and activated carbons obtained

Sample	pH	Acidic groups/mmol g ⁻¹	Basic groups/mmol g ⁻¹	Total content of surface oxides/mmol g ⁻¹
P	4.9	5.01	0.64	5.65
P5	10.1	0.27	2.87	3.14
P7	10.8	0.58	3.52	4.10
P5A	11.1	0.00	4.87	4.87
P7A	10.9	0.00	4.77	4.77

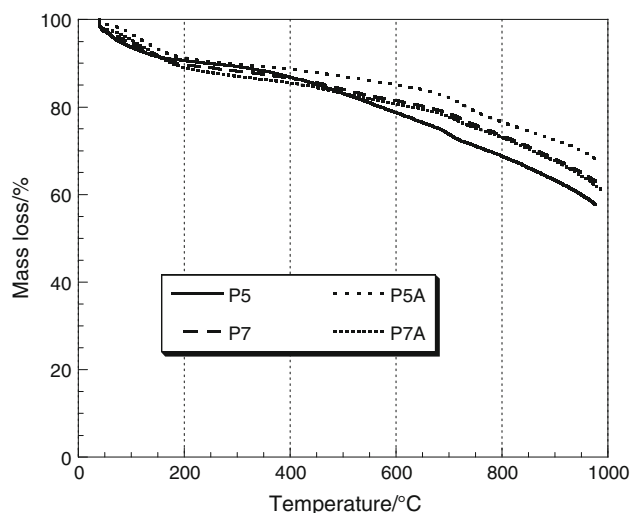


Fig. 2 TG curves of the chars and activated carbons

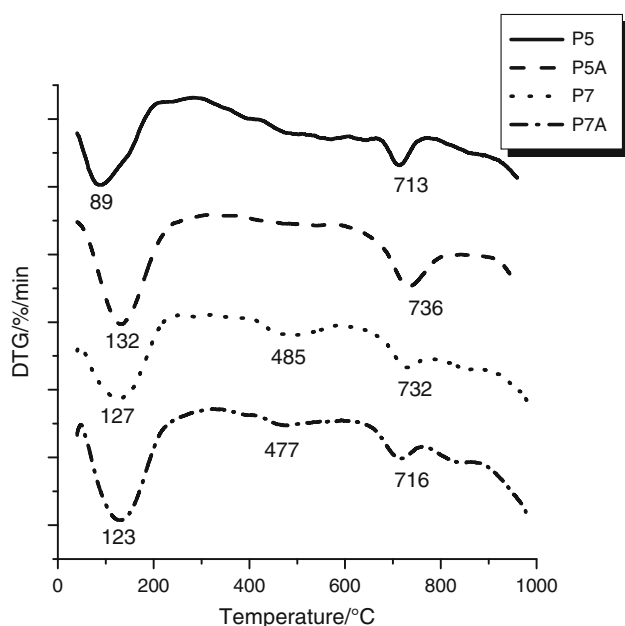


Fig. 3 DTG curves of the chars and activated carbons

the surface area of the samples is insignificant. In contrast to chars, both samples of activated carbons show the dominant presence of micropores, making over 60 % of all

pores, and the adsorption–desorption isotherms recorded for these samples and shown in Fig. 1 have the shape of type I isotherm, corresponding, according to IUPAC classification, to microporous solids. The mean pore diameter estimated as 3.88–3.91 nm and the presence of a hysteresis loop in the adsorption–desorption isotherms indicate that the second type of pores present in the activated carbon samples is small mesopores.

Analysis of the Table 3 data also implies that the materials obtained at particular stages of production of activated carbons show different acid–base properties. The surface of the precursor has definitely acidic character as follows from the pH value of 4.9 and about 8 times higher number of acidic functional groups than basic ones. Pyrolysis of the residue left after supercritical extraction of hops considerably changes its acid–base properties. In contrast to the precursor, the chars show strongly basic surface, characterised by pH from the range 10.1–10.8, and a significant prevalence of functional groups of basic character, especially in char P5. The activated carbons are even more basic as they contain on their surface almost exclusively basic functional groups in the amount of 4.77–4.87 mmol g⁻¹. So, high amount of basic groups is a consequence of a high temperature of activation and the type of activator used (CO₂), which favour generation of basic groups on the surface of carbon materials.

According to the data presented in Figs. 2, 3 and Table 4, the chars and activated carbons differ in some degree in thermal stability. The least thermally stable is char P5, as its total mass loss is 38.24 %. The highest thermal stability (total mass loss = 29.64 %) shows sample P5A obtained by activation of char P5. According to the DTG curves, thermal decomposition of all materials under investigation takes place in three more or less well-evidenced stages, with significant mass losses. The first of them could be ascribed to release of adsorbed water, takes place from 40 to 180 °C. The second stage, of slow thermal decomposition of the organic carbon structure, takes place in a wider range, from about 300 to 600 °C. So, wide temperature range of this stage observed for P5 char is most probably a consequence of a relatively low temperature of pyrolysis of the initial material (500 °C), which did not guarantee completion of the primary degassing. The

Table 4 Thermoanalytical results (TG, DTG, DTA) for chars and activated carbons

Sample	1st mass loss/%	DTG peak at 1st mass loss/°C	2nd mass loss/%	DTG peak at 2nd mass loss/°C	3rd mass loss/%	DTG peak at 3rd mass loss/°C	DTA endothermic peak enthalpy corresponding with 3rd mass loss/J g ⁻¹	Total mass loss/%
P5	9.26	89	–	–	28.98	713	21.20	38.24
P7	9.87	127	7.17	485	18.76	732	38.76	35.80
P5A	10.38	132	–	–	19.26	736	83.98	29.64
P7A	11.27	129	6.74	477	19.07	716	62.52	37.08

third stage of decomposition is the secondary degassing which is manifested on the DTG curve as a band with a well-marked minimum at 713 °C. The DTG curve for char P7 also shows three phases of decomposition, but the loss of mass accompanying them is quite different and takes place in much narrower temperature ranges. The mass loss related to dehydration is comparable for both chars. More pronounced differences appear in further course of the curves. For sample P7, a clear minimum appears at 485 °C, accompanied by about 7 % mass loss. The greatest differences are observed at the third stage of decomposition. Mass loss for P5 is by 10.22 % greater than for P7 char, and the maximum mass loss for sample P7 is shifted towards higher temperature of 732 °C. According to DTA data, at the third stage of decomposition of chars P5 and P7, the endothermic transformations take place and the enthalpy of these processes is almost twice higher for char P7.

Interestingly, a similar character of TG and DTG curves is observed for the samples obtained by the activation of chars with CO₂, in particular for sample P7A. The DTG curves of activated carbons P5A and P7A show a very strong minimum at 132 and 129 °C, (respectively) assigned to the release of water adsorbed in micropores, indicating a high hydrophilicity of the activated carbon surface. The mass loss for both activated carbon samples at this stage of decomposition is by 1.1–1.4 % greater than for the corresponding chars. The next mass loss, giving a much stronger signal for sample P7A, is noted at temperature 477 °C. With high probability, it corresponds to decomposition of surface functional groups of low stability, generated upon activation. The curves of both activated carbon samples also show a drastic mass loss above 700 °C, which can correspond to the decomposition of functional groups and to partial gasification of the least thermally stable fragments of carbon structure. However, exact assignment of this signal needs further studies and the use of more advanced research methods such as e.g. coupled methods (TG/DSC/MS) [38–41]. The mass loss at this stage of decomposition is very similar for both activated carbons and equals to a bit more than 19 %; however, the enthalpy of the energetic transformations is by 21.46 J g⁻¹ higher for P5A.

Conclusions

The above presented results indicate that the residue left after supercritical extraction of hops and other resources of plant origin can in near future become a cheap and effective precursor of carbon adsorbents of interesting physicochemical properties. The activated carbon adsorbents obtained by physical activation with CO₂ show not well-

developed porous structure and surface area, so further studies should be aimed at optimisation of textural parameters. A possible solution is the use of much more reactive activating agents, e.g. potassium carbonate or phosphoric acid. It should be noted that the sorbents obtained from hops have very high content of mineral substances and a high content of functional groups of basic character; therefore, they can be effective adsorbents of gas and liquid pollutants of acidic character.

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

References

1. Belhachemi M, Jeguirim M, Limousy L, Addoun F. Comparison of NO₂ removal using date pits activated carbon and modified commercialized activated carbon via different preparation methods: effect of porosity and surface chemistry. *Chem Eng J.* 2014;253:121–9.
2. Wang YX, Ngo HH, Guo WS. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. *Sci Total Environ.* 2015;533:32–9.
3. Shahkarami S, Azargohar R, Dalai AK, Soltan J. Breakthrough CO₂ adsorption in bio-based activated carbons. *J Environ Sci.* 2015;34:68–76.
4. Nowicki P, Skibiszewska P, Pietrzak R. Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Chem Eng J.* 2014;248:208–15.
5. Atanes E, Nieto-Márquez A, Cambra A, Ruiz-Pérez MC, Fernández-Martínez F. Adsorption of SO₂ onto waste cork powder-derived activated carbons. *Chem Eng J.* 2012;211–12:60–7.
6. Pietrzak R, Bandosz TJ. Interactions of NO₂ with sewage sludge based composite adsorbents. *J Hazard Mater.* 2008;154:946–53.
7. Ghaedi M, Shojaeipour E, Ghaedi AM, Sahraei R. Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper nanowires loaded on activated carbon: artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization. *Spectrochim Acta A.* 2015;142:135–49.
8. Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination.* 2008;223:152–61.
9. Cherifi H, Fatiha B, Salah H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. *Appl Surf Sci.* 2013;282:52–9.
10. Bansal RCh, Goyal M. *Activated carbon adsorption.* Boca Raton: Taylor & Francis Group; 2005.
11. Daud WMAW, Ali WSW, Sulaiman MZ. The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon. *Carbon.* 2000;38:1925–32.
12. Ach Lua, Guo J. Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal. *Carbon.* 2000;38:1089–97.
13. Marsh H, Rodriguez-Reinoso F. *Activation carbon.* London: Elsevier; 2006.
14. Ling Tseng R. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. *J Hazard Mater.* 2007;147:1020–7.

15. Pietrzak R, Nowicki P, Kazmierczak J, Kuszynska I, Goscianska J, Przepiórski J. Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chem Eng Res Des.* 2014;92:1187–91.
16. Nowicki P, Pietrzak R, Wachowska H. Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation. *Catal Today.* 2010;150:107–14.
17. Kazmierczak-Razna J, Gralak-Podemaska B, Nowicki P, Pietrzak R. The use of microwave radiation for obtaining activated carbons from sawdust and their potential application in removal of NO₂ and H₂S. *Chem Eng J.* 2015;269:352–8.
18. Foo KY, Hameed BH. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass Bioenergy.* 2011;35:3257–61.
19. Nowicki P, Wachowska H, Pietrzak R. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO₂. *J Hazard Mater.* 2010;181:1088–94.
20. Gupta VK, Nayak A, Agarwal S, Tyagi I. Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: effect of pre-treatment conditions. *J Colloid Interf Sci.* 2014;417:420–30.
21. Pietrzak R, Bandosz TJ. Activated carbons modified with sewage sludge derived phase and their application in the process of NO₂ removal. *Carbon.* 2007;45:2537–46.
22. Acevedo B, Barriocanal C. Texture and surface chemistry of activated carbons obtained from tyre waste. *Fuel Process Technol.* 2015;134:275–83.
23. Hofman M, Pietrzak R. Adsorbents obtained from waste tires for NO₂ removal under dry conditions at room temperature. *Chem Eng J.* 2011;170:202–8.
24. Pourmortazavi SM, Hajimirsadeghi SS. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. *J Chromatogr A.* 2007;1163:2–24.
25. Brunner G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *J Food Eng.* 2005;67:21–33.
26. Lang Q, Wai ChM. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studium—a practical review. *Talanta.* 2001;53:771–82.
27. Perrut M. Supercritical Fluid Applications: industrial developments and economic issues. *Ind Eng Chem Res.* 2000;39:4531–5.
28. Larkeche O, Zermane A, Meniai A-H, Crampon C, Badens E. Supercritical extraction of essential oil from *Juniperus communis* L. needles: application of response surface methodology. *J Supercrit Fluids.* 2015;99:8–14.
29. Reverchon E, De Marco I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *J Supercrit Fluids.* 2006;38:146–66.
30. de Melo MMR, Silvestre AJD, Silva CM. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *J Supercrit Fluids.* 2014;92:115–76.
31. Alieva AM, Radjabov GK, Musaev AM. Dynamics of supercritical extraction of biological active substances from the *Juniperus communis* var. *saxatillis*. *J Supercrit Fluids.* 2015;102:66–72.
32. Amicarelli V, Baldassarre G, Liberti L. Investigation of low-temperature regeneration of activated carbon. *J Therm Anal Calorim.* 1980;18:155–60.
33. Murillo YS, Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Determination of partial immersion enthalpy in the interaction of water and activated carbon. *J Therm Anal Calorim.* 2011;104:555–9.
34. Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *J Therm Anal Calorim.* 2007;89(2):589–94.
35. Makomski G, Ciesińska W, Zieliński J. Thermal properties of pitch—polimer compositions and derived activated carbons. *J Therm Anal Calorim.* 2012;109:767–72.
36. Tsai WT, Chang CY, Lee SL, Wang SY. Thermogravimetric analysis of corn cob impregnated with zinc chloride for preparation of activated carbon. *J Therm Anal Calorim.* 2000;63:351–7.
37. Boehm HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon.* 1994;32:759–69.
38. Kazmierczak J, Biniak S, Świątkowski A, Radeke K-H. Interdependence of different parameters characterizing the chemistry of an activated carbon surface. *J Chem Soc Faraday Trans.* 1991;87:3557–61.
39. Calvo LF, Sánchez ME, Morán A, García AI. TG-MS as a technique for a better monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of two kinds of sewage sludge. *J Therm Anal Calorim.* 2004;78(2):587–98.
40. Wu SH, Hsieh CC, Chiang CC, Horng JJ, Pan WP, Shu CM. Thermal analyses of home-made zeolite by DSC and TG. *J Therm Anal Calorim.* 2012;109:945–50.
41. Martins S, Fernandes JB. A simple method to prepare high surface area activated carbon from carboxyl methyl cellulose by low temperature physical activation. *J Therm Anal Calorim.* 2013;112:1007–11.

[D-4] A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak

**Węgle aktywne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania
dinitenu azotu**

Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2016, 19 (2), 183-193

Aleksandra BAZAN, Piotr NOWICKI, Robert PIETRZAK

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Pracownia Chemii Stosowanej

ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

e-mail: aleksandra.bazan@amu.edu.pl, piotrnow@amu.edu.pl, pietrob@amu.edu.pl

Węgle aktywne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania ditlenku azotu

Activated Carbons from Residue after Supercritical Extraction for Removal of Nitrogen Dioxide

The aim of this study was to obtain activated carbons by physical activation of the waste left after supercritical extraction of marigold and hops, provided by the Institute of New Chemical Syntheses in Puławy (Poland). The precursors were first subjected to carbonisation at 500°C in nitrogen atmosphere. The chars were next subjected to physical activation at 700 and 800°C in carbon dioxide atmosphere. The effect of activation temperature on the physicochemical properties of the adsorbents prepared has been tested. The carbonaceous materials were characterised by low-temperature nitrogen sorption as well as determination of the number of surface oxygen groups. The sorption properties of the chars and activated carbons obtained were characterised by nitrogen dioxide adsorption. The results have shown that activated carbons are characterised by low developed surface area varying from 2 to 413 m²/g and show alkaline character of the surface. It has been proved that appropriate choice of the activation parameters and the presence of steam have a positive effect on adsorption of nitrogen dioxide by activated carbons obtained. The highest sorption capacity toward nitrogen dioxide in wet conditions was 72.1 mg/g_{ads}, while in dry conditions it was 38.7 mg/g_{ads}. The results have also shown that future research should be aimed at the optimum choice of the temperature of activation or activating agent in order to significantly improve the textural parameters of the activated carbons.

Keywords: residue after supercritical extraction; activated carbons, physical activation, NO₂ removal

Wprowadzenie

Każdego dnia ogromne ilości toksycznych gazów i ścieków przemysłowych są uwalniane do środowiska naturalnego [1, 2]. Lotne związki azotu i siarki powstające w wielu procesach przemysłowych należą do najczęściej emitowanych zanieczyszczeń powietrza, wpływających niekorzystnie na zdrowie człowieka [3, 4]. Z kolei przemysł tekstylny, papierniczy, kosmetyczny generuje duże ilości barwników. Obecność tego rodzaju związków organicznych w wodach gruntowych i powierzchniowych powoduje nieodwracalne zmiany w systemach wodnych oraz wywiera negatywny wpływ na żyjące w nich organizmy [5, 6].

Szczególnie dużym zainteresowaniem wśród działań mających na celu skuteczne i wydajne oczyszczanie powietrza oraz ścieków cieszą się metody adsorpcyjne [7-11]. Z kolei do najczęściej stosowanych adsorbentów należą węgle aktywne [12, 13]. Węgle aktywne charakteryzują się wysokim stopniem porowatości oraz silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, dzięki czemu wykazują zdolność do adsorpcji szerokiej gamy związków chemicznych zarówno z fazy gazowej, jak i ciekłej [14]. Przemysłowa produkcja węgla aktywnych opiera się na dwóch metodach, tj. aktywacji fizycznej i chemicznej. Proces aktywacji fizycznej obejmuje zwykle dwa etapy, tj. karbonizację prekursora w atmosferze gazu obojętnego, a następnie aktywację otrzymanego karbonizatu za pomocą ditlenku węgla, pary wodnej lub mieszaniny tych gazów. Z kolei aktywacja chemiczna opiera się na zaimpregnowaniu prekursora roztworem czynnika aktywującego ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH), który następnie wygrzewany jest w wysokich temperaturach, w atmosferze gazu obojętnego [15-17]. Surowcem do otrzymywania węgla aktywnych może być dowolny materiał zawierający węgiel w połączeniach organicznych. W ostatnich latach dużo uwagi poświęca się jednak pozyskiwaniu węgla aktywnych z różnego rodzaju rolniczych i poprodukcyjnych materiałów odpadowych. Przykładem mogą tu być łupiny orzechów, pestki i skóry owoców, odpady pochodzące z przemysłu drzewnego, a także zużyte opony, żywice fenolowo-formaldehidowe oraz osady ze ścieków, stanowiące poważne wyzwanie dla gospodarki odpadami [18-23]. Warty uwagi prekursorami mogą okazać się także odpady po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych. Proces ten jest w ostatnim czasie wykorzystywany na szeroką skalę między innymi do wydzielania barwników, aromatów czy kwasów tłuszczowych, stanowiąc efektywną alternatywę dla konwencjonalnych metod ekstrakcji. Wykorzystanie materiałów stanowiących odpad po ekstrakcji nadkrytycznej do produkcji adsorbentów węglowych pozwoli nie tylko na ich zagospodarowanie, ale może również przyczynić się do zmniejszenia kosztów ich wytwarzania [24-26].

W związku z powyższym celem niniejszej pracy było otrzymanie węgla aktywnych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej dwóch odpadowych materiałów, jakimi były szyszki chmielu oraz kwiaty nagietka. Materiał pozyskano z Instytutu Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Zbadano zdolności uzyskanych sorbentów węglowych do usuwania ditlenku azotu. Proces adsorpcji gazu prowadzono w warunkach suchych i wilgotnych, aby zbadać wpływ obecności pary wodnej na skuteczność usuwania zanieczyszczeń gazowych. Ponadto przeanalizowano wpływ temperatury aktywacji na efektywność kształtowania struktury porowatej węgla aktywnych, ich właściwości kwasowo-zasadowe oraz zdolności sorpcyjne.

1. Część doświadczalna

1.1. Materiał

Jako surowiec wyjściowy do otrzymania adsorbentów węglowych użyta została pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej nagietka (N) i szyszek chmielu (CH) w postaci proszku o wielkości uziarnienia od 0,10 do 0,75 mm oraz zawartości

wilgoci w stanie powietrzno suchym 4,9% wag. (nagietek) i 5,6% wag. (szyszki chmielu). Materiał wyjściowy poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w temperaturze 500°C. Proces prowadzono w reaktorze rurowym, w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 170 ml/min. Prekursory ogrzewano od temperatury pokojowej do końcowej temperatury procesu karbonizacji z szybkością 10°C/min. Po osiągnięciu temperatury końcowej karbonizacji próbki termostатовano przez 60 minut, a następnie chłodzono w przepływie azotu. Otrzymane karbonizaty N5 i CH5 poddano następnie aktywacji fizycznej (A) za pomocą ditlenku węgla. Temperatura aktywacji wynosiła 700°C (A7) i 800°C (A8), przepływ CO₂ 250 ml/min, a czas termostатовania próbek 60 minut.

1.2. Badania teksturalne

Parametry teksturalne węgla aktywnych wyznaczono na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Pomiary przeprowadzono za pomocą analizatora Autosorb iQ firmy Quantachrome w temperaturze -196°C. Powierzchnię (S_{BET}) węgla aktywnych określono, wykorzystując teorię adsorpcji wielowarstwowej (Brunauer-Emmett-Teller). Całkowitą objętość porów (V_t) obliczano przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,99$. Średnią średnicę porów (D) wyznaczono z zależności $D = 4V_t/S_{\text{BET}}$. Objętość mikroporów i powierzchnię mikroporów obliczono metodą t-plot, polegającą na porównaniu eksperymentalnej izotermy adsorpcji na badanym materiale z adsorpcją teoretyczną, uzyskaną dla tych samych wartości ciśnienia adsorbentu.

1.3. Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne i pomiar pH

Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym oznaczono w oparciu o metodę Boehma. Próbki o masie 0,25 g zalewano 25 ml 0,1 M roztworu kwasu solnego/wodorotlenku sodu, po czym wytrząsano przez 24 godziny na wytrząsarce. Po upływie tego czasu zawiesinę przesączano, z przesączu pobierano dwie próbki o objętości 10 ml, a następnie miareczkowano je za pomocą 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu/kwasu solnego, w obecności oranżu metylowego, do zmiany zabarwienia.

1.4. Adsorpcja tlenu azotu(IV)

Ocenę zdolności sorpcyjnych wobec ditlenku azotu przeprowadzono za pomocą przyrządu monitorowania gazów PGM-2000 firmy QREA PLUS. Próbki węgla aktywnego o objętości 3 ml umieszczano w szklanym reaktorze, a następnie przez złoże przepuszczano mieszaninę powietrza i tlenu azotu(IV), zmieszanych ze sobą w takich proporcjach, aby stężenie NO₂ wynosiło 1000 ppm. Przepływ NO₂ wynosił 90 ml/min, natomiast powietrza 360 ml/min. Proces prowadzono w warunkach suchych (D) i wilgotnych (W), (70% wilgoci). Podczas pomiaru rejestrowano w czasie rzeczywistym poszczególne ppm NO₂ w strumieniu gazów opuszczają-

cych złożę adsorbentu. Pomiar stężenia NO_2 prowadzono do wartości 20 ppm (limit sensora elektrochemicznego).

2. Wyniki

2.1. Analiza elementarna

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 1, użyte do badań pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznym CO_2 charakteryzują się niskim udziałem węgla pierwiastkowego. Dlatego też materiały wyjściowe w celu zwiększenia stopnia uwęglenia i uporządkowania struktury węglowej poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji, a następnie aktywacji fizycznej. Jak widać, produkty karbonizacji (N5 i CH5) charakteryzują się znacznie większym udziałem węgla pierwiastkowego, ale również zdecydowanie wyższą zawartością popiołu niż materiały wyjściowe.

Wzrostowi zawartości C^{daf} towarzyszy także wyraźny spadek zawartości wodoru i tlenu. Spadek udziału H^{daf} i O^{daf} jest wynikiem działania wysokiej temperatury, która spowodowała rozerwanie najmniej trwałych chemicznie wiązań. W przypadku pozostałych heteroatomów (azot i siarka) obróbka termiczna materiału wyjściowego skutkuje wzrostem ich zawartości. Najprawdopodobniej jest to spowodowane występowaniem w obu prekursorach stabilnych termicznie heterocyclicznych połączeń tych pierwiastków.

Tabela 1. Skład elementarny prekursorów, karbonizatów i węgla aktywnych

Table 1. Elemental composition of the precursors, chars and activated carbons

Próbka	Popiół	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf} *
N	9,0	49,0	11,3	3,3	0,1	36,3
CH	7,6	47,4	9,6	4,8	0,1	38,1
N5	26,1	72,3	2,1	4,5	0,3	20,8
CH5	21,9	75,0	3,0	5,7	0,2	16,1
N5A7	33,9	79,8	0,4	4,8	0,4	14,6
N5A8	49,2	59,1	2,5	5,2	0,3	32,9
CH5A7	24,6	72,1	2,0	5,3	0,1	20,5
CH5A8	32,3	75,3	0,4	3,7	1,0	19,6

* z różnicy

Proces aktywacji fizycznej prowadzi do dalszych zmian w strukturze węglowej. Analizując zawartość C^{daf} dla otrzymanych węgla aktywnych, można stwierdzić, że działanie CO_2 powoduje niewielkie zmiany zawartości węgla pierwiastkowego. Jedynie dla próbki N5A8 zawartość węgla jest o ponad 13% wag. niższa w stosunku do karbonizatu N5. Najprawdopodobniej jest to wynikiem zbyt wysokiej temperatury aktywacji (800°C) dla tego typu prekursora, która spowodowała częściowe wypalenie się próbki. Dla węgla N5A7, CH5A7 i CH5A8 obserwuje się wyraźny

spadek udziału H^{daf} w stosunku do odpowiednich karbonizatów. Jest to wynikiem postępującej aromatyzacji struktury węglowej. Natomiast analiza zawartości azotu pozwala stwierdzić, iż niezależnie od wariantu temperaturowego aktywacji karbonizatu N5 obserwuje się wzrost zawartości tego heteroatomu. Z kolei dla analogicznych węgli CH5A7 i CH5A8 otrzymanych z chmielu można zaobserwować odwrotną zależność. Obecność siarki w otrzymanych adsorbentach węglowych kształtuje się na bardzo zbliżonym poziomie $0,1 \pm 0,4\%$ wag. Jedynie próbka CH5A8 posiada w swojej strukturze $1,0\%$ wag. siarki. Zawartość tlenu w otrzymanych węglach aktywnych waha się w przedziale od $14,6$ do $32,9\%$ wag. Najwyższą zawartością O^{daf} charakteryzuje się próbka N5A8, co potwierdza wcześniejsze założenie, iż ten wariant aktywacji okazał się zbyt drastyczny dla karbonizatu N5, powodując jego nadmierne utlenienie. Na uwagę zasługuje również fakt, że proces aktywacji fizycznej przyczynia się do znacznego wzrostu zawartości popiołu, zwłaszcza w przypadku próbek otrzymanych z nagietka.

2.2. Parametry teksturalne węgli aktywnych

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 2 można stwierdzić, że aktywacja fizyczna karbonizatów nie pozwala na efektywne rozwinięcie powierzchni właściwej otrzymanych węgli aktywnych. Powierzchnia węgli aktywowanych w temperaturze 700°C (niezależnie od rodzaju prekursora) wynosi zaledwie $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Wynika to najprawdopodobniej ze zbyt małej różnicy temperatur pomiędzy procesami karbonizacji i aktywacji. Strukturę porowatą próbek N5A7 i CH5A7 stanowią głównie duże mezopory i małe makropory, o czym świadczy prawie całkowity brak obecności mikroporów oraz wysoka wartość średniej średnicy porów, mieszcząca się w zakresie od $31,78$ do $44,16 \text{ nm}$.

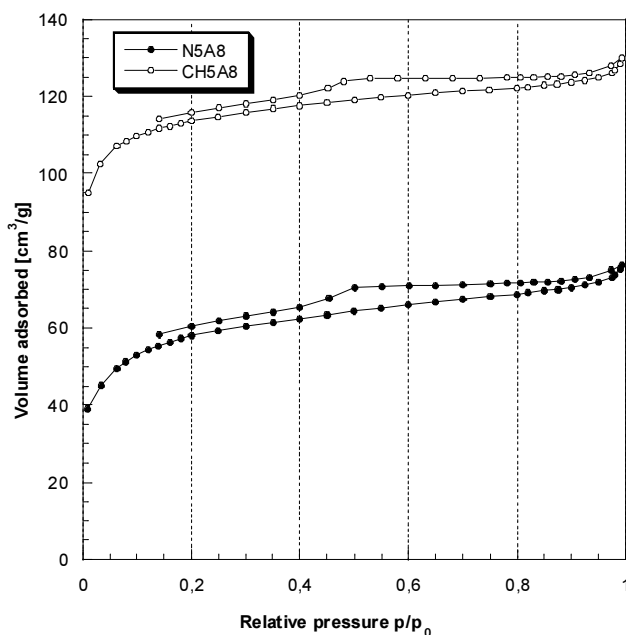
Tabela 2. Parametry teksturalne węgli aktywnych

Table 2. Textural parameters of activated carbons obtained

Próbka	Powierzchnia BET m^2/g		Objętość porów cm^3/g		Średnia średnica porów nm
	całkowita	mikroporów	całkowita V_t	mikroporów V_m	
N5A7	2	0,01	0,007	0,003	31,78
N5A8	206	100	0,118	0,040	3,79
CH5A7	2	0,03	0,007	0,002	44,16
CH5A8	413	329	0,201	0,142	3,88

Jak wynika z dalszej analizy danych zestawionych w tabeli 2, podniesienie temperatury aktywacji o 100°C wpływa korzystnie na parametry teksturalne otrzymanych węgli aktywnych, zwłaszcza w przypadku szyszek chmielu. Powierzchnia właściwa próbek aktywowanych w temperaturze 800°C mieści się w przedziale $206 \div 413 \text{ m}^2/\text{g}$, a objętość całkowita porów wynosi od $0,118$ do $0,200 \text{ cm}^3/\text{g}$. Znacznie silniej rozwiniętą strukturą porowatą charakteryzuje się węgiel CH5A8, którego powierzchnia przekracza $400 \text{ m}^2/\text{g}$, a mikropory stanowią ok. 70% wszyst-

kich porów obecnych w jego strukturze. Mikroporowaty charakter próbki otrzymanej w wyniku aktywacji karbonizatu CH5 w temperaturze 800°C potwierdza także przebieg niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu (rys. 1). Biorąc pod uwagę wartość średniej średnicy porów dla węgla N5A8 i CH5A8, mieszczącą się w zakresie 3,79÷3,88 nm, a także obecność dość szerokiej pętli histerezy w przebiegu izoterm adsorpcyjno-desorpcyjnych, można stwierdzić, że drugim typem porów obecnych w strukturze otrzymanych materiałów węglowych są małe mezopory, których udział w przypadku węgla N5A8 przekracza 60%.



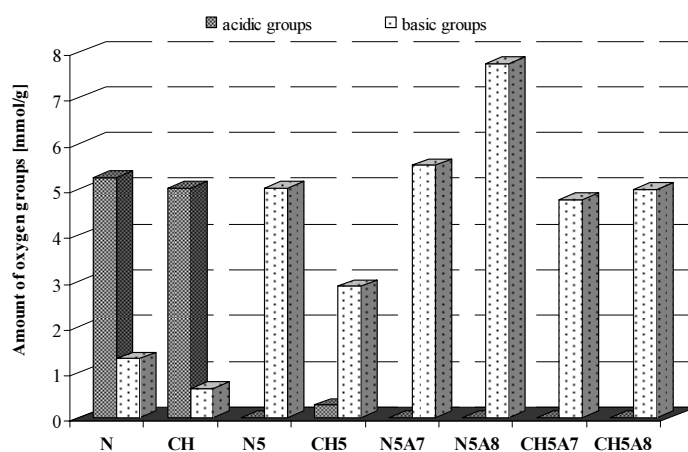
Rys. 1. Izotermi niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla węgla N5A8 i CH5A8

Fig. 1. Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms of samples N5A8 and CH5A8

2.3. Właściwości kwasowo-zasadowe prekursorów oraz otrzymanych materiałów węglowych

Dla prekursorów oraz otrzymanych z nich materiałów węglowych określono również właściwości kwasowo-zasadowe (rys. 2). Z danych tych wynika, że badane próbki różnią się zarówno rodzajem, jak i ilością grup tlenowych. Użyte do badań materiały wyjściowe charakteryzują się wyraźnie kwasowym charakterem powierzchni, o czym świadczy zdecydowanie wyższa (około 5-krotnie) zawartość grup kwasowych niż zasadowych. Jak widać, proces karbonizacji powoduje istotne zmiany we właściwościach kwasowo-zasadowych obu materiałów wyjściowych. Karbonizat CH5 otrzymany z pozostałości po ekstrakcji chmielu zawiera na swej powierzchni zaledwie 0,27 mmol/g grup kwasowych, podczas gdy analogiczna

próbka N5 otrzymana z pozostałości po ekstrakcji nagietka zawiera tylko i wyłącznie zasadowe grupy funkcyjne. Obróbka wysokotemperaturowa obu prekursorów w atmosferze gazu obojętnego prowadzi ponadto do około 5-krotnego wzrostu udziału grup o charakterze zasadowym. Aktywacja karbonizatów za pomocą tlenku węgla(IV) również sprzyja generowaniu znacznych ilości zasadowych grup funkcyjnych. Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 2, ilość powierzchniowych grup tlenowych zależy w znacznym stopniu od temperatury aktywacji. Świadczy o tym fakt, że próbki aktywowane w temperaturze 800°C (szczególnie N5A8) charakteryzują się wyższą zawartością grup zasadowych niż analogiczne materiały węglowe uzyskane na drodze aktywacji w 700°C. Tak wyraźnie zasadowy charakter powierzchni otrzymanych węgli aktywnych jest zapewne w znacznym stopniu związany z wysoką zawartością popiołu w ich strukturze (tab. 1), który ze względu na rodzaj występujących w nim związków (głównie tlenki i węglany metali) ma z reguły alkaliczny charakter.



Rys. 2. Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych dla prekursorów, karbonizatów i węgli aktywnych

Fig. 2. The content of surface oxygen functional groups for the precursors, chars and activated carbons obtained

2.4. Zdolności sorpcyjne węgli aktywnych wobec NO₂

Dla każdego z otrzymanych karbonizatów i węgli aktywnych przeprowadzono pomiary adsorpcji NO₂ w warunkach suchych i wilgotnych. Na podstawie danych zestawionych w tabeli 3 można stwierdzić, iż efektywność usuwania tego gazu zależy od warunków prowadzenia procesu adsorpcji, temperatury aktywacji, a także rodzaju zastosowanego prekursora. Niestety, żaden z otrzymanych karbonizatów nie wykazuje właściwości sorpcyjnych wobec NO₂ w warunkach suchych. Z kolei pojemności sorpcyjne próbek N5 i CH5 w warunkach wilgotnych są mało zadowalające i mieszczą się w przedziale od 2,4 do 5,1 mg/g_{ads}. Znacznie efektywniej pod

względem usuwania toksycznego gazu prezentują się otrzymane węgle aktywne. Najlepsze zdolności sorpcyjne w warunkach suchych wykazuje próbka CH5A7, której pojemność sorpcyjna wynosi 38,7 mg/g_{ads}. Z kolei najskuteczniejszym adsorbentem w warunkach wilgotnych okazał się węgiel CH5A8 uzyskany w wyniku aktywacji karbonizatu CH5 w temperaturze 800°C, którego pojemność sorpcyjna wynosi 72,1 mg/g_{ads}.

Tabela 3. Zdolności sorpcyjne węgli aktywnych wobec NO₂

Table 3. NO₂ breakthrough capacities of the activated carbons

Próbka	Warunki suche, mg/g	Warunki wilgotne, mg/g
N5	0,0	2,4
CH5	0,0	5,1
N5A7	16,3	56,7
N5A8	12,0	31,3
CH5A7	38,7	46,9
CH5A8	36,7	72,1

Dalsza analiza danych zestawionych w tabeli 3 pozwala jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie węgle aktywne wykazują zdecydowanie lepsze pojemności sorpcyjne podczas adsorpcji prowadzonej w obecności pary wodnej. Największą różnicę można zaobserwować dla węgla N5A7, w przypadku którego pojemność sorpcyjna w warunkach wilgotnych (56,7 mg/g) jest ponad 3 razy wyższa niż w warunkach suchych (16,3 mg/g).

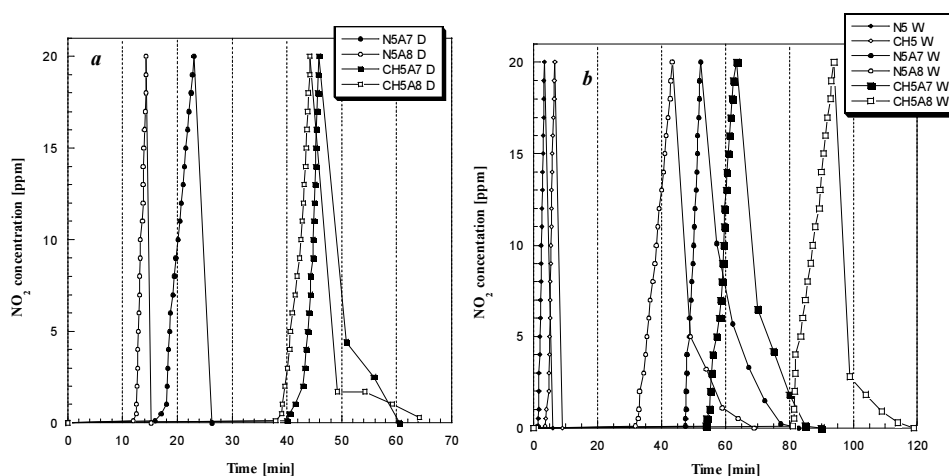
Analizując wpływ temperatury aktywacji na zdolności sorpcyjne węgli aktywnych, można zauważyć, iż jest on zróżnicowany dla poszczególnych materiałów wyjściowych. W przypadku węgla N5A7 i N5A8 otrzymanych z nagietka podniesienie tego parametru o 100°C obniża pojemności sorpcyjne niezależnie od warunków prowadzenia procesu adsorpcji, przy czym obserwowany spadek pojemności jest znacznie wyższy, gdy proces prowadzono w obecności pary wodnej, i wynosi aż 25,4 mg. W przypadku węgla otrzymanych z szyszek chmielu wpływ temperatury jest bardziej zróżnicowany. Podczas adsorpcji w warunkach suchych nieco bardziej korzystne zdolności sorpcyjne wykazuje węgiel aktywowany w 700°C, podczas gdy w warunkach wilgotnych zaobserwowano całkowicie odwrotną zależność, gdyż próbka CH5A8 adsorbuje o 25,2 mg NO₂ więcej aniżeli węgiel aktywowany w temperaturze o 100°C niższej.

Rodzaj użytego materiału wyjściowego również ma istotny wpływ na uzyskiwane pojemności sorpcyjne wobec ditlenku azotu. Jest to szczególnie widoczne podczas sorpcji NO₂ w warunkach suchych, gdzie pojemność węgla CH5A7 i CH5A8 jest ponad 2- i 3-krotnie wyższa niż dla analogicznych węgla uzyskanych z pozostałości po ekstrakcji nagietka. Podczas adsorpcji NO₂ w obecności pary wodnej wpływ prekursora jest jednak bardziej zróżnicowany. Pojemność sorpcyjna węgla CH5A8 jest bowiem ponad 2-krotnie wyższa w stosunku do analogicznej próbki N5A8. Z kolei w przypadku próbek aktywowanych w temperaturze 700°C

można zaobserwować odwrotną zależność, przy czym różnice pomiędzy nimi wynoszą ok. 10 mg/g.

Analizując przebieg krzywych przedstawiających zmiany stężenia NO_2 podczas adsorpcji prowadzonej w różnych wariantach (rys. 3), można zauważyć tylko nieznaczne różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami. W związku z tym można przypuszczać, że proces adsorpcji dla tych węgli przebiega według podobnego mechanizmu. Dla próbek N5A7 i N5A8 (warunki suche) okres czasu, przy którym rejestrowane stężenie NO_2 jest równe zero, jest znacznie krótszy niż dla węgli otrzymanych w wyniku aktywacji karbonizatu CH5. Od momentu osiągnięcia tzw. przebicia złoża obserwuje się jednak gwałtowny wzrost stężenia NO_2 do wartości 20 ppm dla wszystkich badanych węgli aktywnych. Porównując przebieg krzywych zarejestrowanych podczas adsorpcji ditlenku azotu w warunkach suchych i wilgotnych, można zauważyć, że okres, przez który rejestrowano stężenie NO_2 równe zero, jest znacznie dłuższy w obecności pary wodnej, co niewątpliwie potwierdza jej korzystny wpływ na przebieg adsorpcji NO_2 , a także tłumaczy w pewnym stopniu lepsze pojemności sorpcyjne uzyskiwane w warunkach wilgotnych.

Dalsza analiza danych przedstawionych na rysunku 3 pozwala stwierdzić, że po odcięciu dopływu NO_2 do złoża adsorbentu dla wszystkich próbek następuje gwałtowny spadek jego stężenia, co może świadczyć o tym, iż większość zaadsorbowanego gazu została silnie związana w strukturze porowatej lub uległa chemisorpcji. Proces ten jest możliwy dzięki obecności znacznej ilości zasadowych grup funkcyjnych na powierzchni otrzymanych węgli aktywnych (rys. 2), które mogą wchodzić w interakcję z cząsteczkami NO_2 .



Rys. 3. Krzywe adsorpcyjno-desorpcyjne uzyskane dla węgli aktywnych podczas adsorpcji NO_2 w warunkach suchych (a) i wilgotnych (b)

Fig. 3. NO_2 breakthrough curves for the activated carbons studied in dry (a) and wet conditions (b)

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że otrzymane węgle aktywne charakteryzują się zróżnicowanym stopniem rozwinięcia struktury porowatej, a uzyskiwane wyniki są w bardzo dużym stopniu uwarunkowane temperaturą aktywacji oraz rodzajem użytego do badań prekursora. Analiza właściwości kwasowo-zasadowych wykazała, że aktywacja fizyczna pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych prowadzi do otrzymania węgla aktywnych, posiadających na swojej powierzchni wyłącznie ugrupowania o charakterze zasadowym. Testy adsorpcyjne wykazały, że pomimo mało korzystnych parametrów teksturalnych większość z otrzymanych węgla aktywnych charakteryzuje się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec ditlenku azotu, szczególnie podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych. Uzyskane wyniki wykazały jednak, iż niezbędna jest optymalizacja procesu wytwarzania adsorbentów, obejmująca dobór odpowiednich parametrów karbonizacji i aktywacji w celu uzyskiwania węgla aktywnych o bardziej korzystnych parametrach teksturalnych.

Literatura

- [1] Zhang K., Batterman S., Air pollution and health risks due to vehicle traffic, *Sci. Total Environ.* 2013, 450-451, 307-316.
- [2] Garg V.K., Kumar R., Gupta R., Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*, *Dyes Pigments* 2004, 62, 1, 1-10.
- [3] Nowicki P., Kazmierczak J., Pietrzak R., Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones, *Powder Technol.* 2015, 269, 312-319.
- [4] Morelli X., Rieux C., Cyrus J., Forsberg B., Slama R., Air pollution, health and social deprivation: A fine-scale risk assessment, *Environ. Res.* 2016, 147, 59-70.
- [5] Yener J., Kopac T., Dogu G., Dogu T., Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon, *Chem. Eng. J.* 2008, 144, 400-406.
- [6] Dadfarnia S., Haji Shabani A.M., Moradi S.E., Emami S., Methyl red removal from water by iron based metal-organic frameworks loaded onto iron oxide nanoparticle adsorbent, *Appl. Surf. Sci.* 2015, 330, 85-93.
- [7] Pietrzak R., Badosz T.J., Reactive adsorption of NO₂ at dry conditions on sewage sludge-derived materials, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 21, 7516-7522.
- [8] Nowicki P., Skibiszewska P., Pietrzak R., Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials, *Chem. Eng. J.* 2014, 248, 208-215.
- [9] Dąbek L., Kulig E., Sorpcja jonów ołowiu(II) na węglu aktywnym w obecności kwasów humusowych, *Inż. i Ochr. Środ.* 2000, 3, 409-414.
- [10] Wiśniewska M., The temperature effect on the adsorption mechanism of polyacrylamide on the silica surface and its stability, *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258, 3094-3101.
- [11] Wiśniewska M., Szewczuk-Karpisz K., Removal possibilities of colloidal chromium(III) oxide from water using polyacrylic acid, *Environ. Sci. Pollut. R.* 2013, 20, 3657-3669.
- [12] Wang Y.X., Ngo H.H., Guo W.S., Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal, *Sci. Total Environ.* 2015, 533, 32-39.
- [13] Shahkarami S., Azargohar R., Dalai A.K., Soltan J., Breakthrough CO₂ adsorption in bio-based activated carbons, *J. Environ. Sci.* 2015, 34, 68-76.

- [14] Bansal R.Ch., Goyal M., Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group. Boca Raton 2005.
- [15] Daud W.M.A.W., Ali W.S.W., Sulaiman M.Z., The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon, Carbon 2000, 38, 1925-1932.
- [16] Lua Ach., Guo J., Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal, Carbon 2000, 38, 1089-1097.
- [17] Ling Tseng R., Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, J. Hazard. Mater. 2007, 147, 1020-1027.
- [18] Foo K.Y., Hameed B.H., Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation, Bioresource Technol. 2012, 104, 679-686.
- [19] Kaźmierczak J., Nowicki P., Pietrzak R., Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation, Adsorption 2013, 19, 273-281.
- [20] Attia A.A., Girgis B.S., Fathy N.A., Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies, Dyes Pigments 2008, 76, 282-289.
- [21] Nowicki P., Bazan A., Kazmierczak-Razna J., Pietrzak R., Sorption properties of carbonaceous adsorbents obtained by pyrolysis and activation of pistachio nut shells, Adsorpt. Sci. Technol. 2015, 33(6-8), 581-586.
- [22] Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S., Tyagi I., Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions, J. Colloid. Interf. Sci. 2014, 417, 420-30.
- [23] Pietrzak R., Bandoz T.J., Activated carbons modified with sewage sludge derived phase and their application in the process of NO₂ removal, Carbon 2007, 45, 2537-2546.
- [24] Brunner G., Supercritical fluids: technology and application to food processing, J. Food Eng. 2005, 67, 21-33.
- [25] Lang Q., Wai Ch.M., Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies - a practical review, Talanta 2001, 53, 771-782.
- [26] Perrut M., Supercritical fluid applications: Industrial developments and economic issues, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4531-4535.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań, których celem było otrzymanie węgla aktywnych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu oraz nagietka. Surowce roślinne pozyskano z Instytutu Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Materiały wyjściowe poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w temperaturze 500°C w atmosferze azotu. Otrzymane karbonizaty poddano następnie aktywacji fizycznej za pomocą ditlenku węgla w 700 i 800°C. Zbadano wpływ temperatury aktywacji na właściwości fizykochemiczne otrzymanych węgla aktywnych. Materiały węglowe scharakteryzowano za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu oraz oznaczono zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym. Dla karbonizatów i węgla aktywnych przeprowadzono pomiary adsorpcji ditlenku azotu. Na podstawie badań stwierdzono, że produkty finalne charakteryzują się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą, mieszczącą się w przedziale od 2 do 413 m²/g, oraz wyraźnie zasadowym charakterem powierzchni. Wykazano, że temperatura aktywacji oraz obecność pary wodnej podczas adsorpcji NO₂ ze strumienia powietrza mają znaczący wpływ na zdolności sorpcyjne węgla aktywnych. Najwyższa pojemność sorpcyjna w warunkach wilgotnych wynosiła 72,1 mg/g_{ads}, natomiast w warunkach suchych 38,7 mg/g_{ads}. Uzyskane wyniki wykazały ponadto, iż niezbędna jest optymalizacja procesu wytwarzania adsorbentów, obejmująca dobór odpowiednich parametrów aktywacji oraz czynników aktywujących, w celu otrzymania węgla aktywnych o bardziej korzystnych parametrach teksturalnych.

Słowa kluczowe: pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej, węgiel aktywny, aktywacja fizyczna, adsorpcja NO₂

[D-5] *A. Bazan-Wozniak, P. Nowicki, R. Pietrzak*

**Production of new activated bio-carbons by chemical activation of residue
left after supercritical extraction of hops**

Environmental Research, 2018, 161, 456-463



Production of new activated bio-carbons by chemical activation of residue left after supercritical extraction of hops



Aleksandra Bazan-Wozniak, Piotr Nowicki, Robert Pietrzak*

Adam Mickiewicz University in Poznań, Faculty of Chemistry, Laboratory of Applied Chemistry, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Hops
Activated bio-carbons
Chemical activation
NO₂ adsorption
Methylene blue
Kinetics

ABSTRACT

A technology of activated bio-carbons production from the residue left after supercritical extraction of hops is described. The effect of the variant of chemical activation and impregnation ratio on the physicochemical properties as well as sorption capacity towards toxic gas of acidic character (nitrogen dioxide), basic organic dye (aqueous solution of methylene blue - MB) and iodine was investigated. The materials obtained were activated bio-carbons of well-developed surface area ranging between 897 and 1095 m²/g, showing clearly acidic character of the surface. The sorption tests results proved that chemical activation of the residue left after supercritical extraction of hops allows obtaining activated bio-carbons with very high sorption capacity towards nitrogen dioxide, reaching to 77.2 and 155.3 mg/g in dry and wet conditions, respectively. The maximum sorption capacity of the adsorbents towards methylene blue was 328.75 mg/g, while towards iodine 1815 mg/g. The equilibrium data for aqueous solution of MB were analyzed by the Langmuir and Freundlich models, whereas the kinetics of the adsorption process was studied using pseudo-first and second-order models. According to the obtained data, the adsorption of MB from aqueous solution is better described by Langmuir model and pseudo-second order kinetic model.

1. Introduction

The production of hop has been continuously developing along with beer industry. The greatest producers of hop are Germany and USA (Turner et al., 2011). Although it is mostly used for beer production, the properties of hop have made it an attractive raw product for medicine, pharmacy or in cosmetic and food industry (Bland et al., 2015; Formato et al., 2013; Sakamoto and Kanings, 2003). Thanks to its regenerating, relaxing, calming and soothing properties, hop has been used in hair care preparations, bath fluids, creams and face masks (Kumhala and Blahovec, 2014; Mizobuchi and Sato, 1985). In the kitchen hop is used as a component of soups and salads (Maikhunthod and Marriott, 2013; Yamaguchi et al., 2009). On industrial scale extract from hop is obtained by supercritical CO₂ extraction (Bazan et al., 2016a; Capuzzo et al., 2013). This type of plants extraction leaves much waste that has to be utilized (Millao and Uquiche, 2016; Van Opstaele et al., 2012) and one of the methods proposed for their utilization is production of carbon adsorbents (Bagreev and Bandosz, 2001; Bazan et al., 2016b; Bazan-Wozniak et al., 2017; Hofman and Pietrzak, 2012; Nowicki et al., 2012). Carbon adsorbents are commonly used for purification of ex-

haust gases (Pietrzak and Bandosz, 2007; Seredych and Bandosz, 2009) or for water treatment (Isiuku et al., 2014; Wiśniewska et al., 2017). The activated bio-carbons obtained from the waste left after plant extraction should show high sorption capacity, short time of adsorption processes and the lack of side products that could form during adsorption (Bazan et al., 2016c; Nowicki et al., 2016; Senthilkumaar et al., 2006). Moreover, taking into account the technological and economic demands, it would be most desirable to obtain universal adsorbents showing high sorption capacities towards gas and liquid pollutants. The method allowing production of such adsorbents is chemical activation by a series of activating agents such as: NaOH, KOH, K₂CO₃, H₃PO₄, ZnCl₂ (Elmouwahidi et al., 2017; Kılıç et al., 2012), as it gives bio-carbons of highly developed surface area and pore size distribution needed (Benaddi et al., 2000; Foo and Hameed, 2011; Nowicki et al., 2014).

The aim of the study presented was to obtain activated bio-carbons by chemical activation of the residue left after supercritical CO₂ extraction of hops. The bio-carbon sorbents obtained were then tested for removal of gas pollutant of acidic character (nitrogen dioxide) and liquid organic (methylene blue) and inorganic (iodine) pollutants.

* Corresponding author.

E-mail address: pietrob@amu.edu.pl (R. Pietrzak).

2. Materials and methods

2.1. Precursor and activated bio-carbons preparation

The residue left after supercritical extraction of hops was used as the precursor in this study. The starting material was powder with grain size range of 0.10–0.80 mm and moisture content in air-dry state of 5.6 wt%. The raw material was divided into two parts. One of them was impregnated with Na₂CO₃ solution (weight ratio Na₂CO₃:precursor, 2:1 or 3:1), dried to constant mass at 110 °C and then subjected to thermal treatment in nitrogen (flow rate of 0.330 L/min). The impregnated samples were heated (10 °C/min) from room temperature to 700 °C and kept at the final activation (A) temperature for 45 min and then cooled down in nitrogen flow. The activated bio-carbons obtained were labelled as A2 and A3, which refers to the precursor impregnated with Na₂CO₃ at the weight ratio alkali: precursor 2:1 or 3:1, respectively, and activated at 700 °C.

The second part of the starting material was firstly subjected to pyrolysis at 500 °C (P), carried out in a quartz tubular reactor heated by horizontal laboratory furnace under a stream of nitrogen at the flow rate of 0.170 L/min. The sample was heated at 10 °C/min from room temperature to the final pyrolysis temperature, kept at 500 °C for 1 h and then it was cooled down in an inert atmosphere. Pyrolysis product was next subjected to chemical activation with Na₂CO₃. Chemical activation by Na₂CO₃ was performed at 750 °C with an alkali/bio-char weight ratio of 2:1 or 3:1 in nitrogen atmosphere (flow rate 0.330 L/min), for 45 min. The activated bio-carbons obtained were labelled as PA2 and PA3, which refers to the bio-char impregnated with Na₂CO₃ at the weight ratio alkali: bio-char 2:1 or 3:1, respectively, and activated at 750 °C.

After the activation process, the final products were subjected to two-step washing procedure, firstly with a hot 5% solution of HCl and later with demineralized water until free of chloride ions. Finally, the samples were dried to constant mass at 110 °C.

2.2. NO₂ adsorption tests

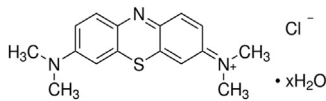
The evaluation of sorption capacity: samples in the form of powder (0.10–0.50 mm in diameter) were packed into a glass column (length 300 mm, internal diameter 9 mm, bed volume 3 mL). The samples were tested in dry (D) and wet (W) conditions. Dry or wet air (70% humidity) with 0.1% of NO₂ was passed through the bed of the adsorbent with a total flow rate of 0.450 L/min. The concentration of NO₂ was monitored using Multi-Gas Monitor Q-RAE PLUS PGM-2000/2020. The tests were stopped at the breakthrough concentration of 20 ppm because of the electrochemical sensor limit. After that, the desorption of NO₂ from the adsorbent bed was monitored. The interaction capacities of each sorbent in terms of milligram of NO₂ per gram of adsorbent were calculated according to the formula proposed by Nowicki et al. (2012).

2.3. Adsorption of methylene blue

Methylene blue was obtained from POCH S.A., Gliwice and was used without further purification. A stock solution of methylene blue (MB) was prepared 1000 mg/L by dissolving the required amount of dye powder in distilled water. All working solutions of desired concentrations were prepared by diluting the stock solution with distilled water.

Adsorption of methylene blue (MB, Table 1) from aqueous solution was performed using the following procedure. Samples of the prepared bio-carbons of 0.025 g with the particle size of 0.09 mm were added to 50 mL of dye solution with initial concentration in the range from 50 to 180 mg/L and the suspension was stirred to reach equilibrium for 24 h. After the adsorption equilibrium had been achieved, the solution was separated from the sorbent by centrifugation at 6000 rpm, for 5 min. The concentration of dyes solution was determined using double beam UV-Vis spectrophotometer (Cary 100 Bio) at 665 nm. The equilibrium

Table 1
Properties of methylene blue.

Name	3,7-bis(dimethylamino)phenothiazin-5-ium chloride
Chemical formula	[C ₁₆ H ₁₈ N ₃ S] ⁺ Cl ⁻
Molecular structure	
Colour	Blue
Molecular weight	319.85 g/mol
Class	Thiazin
Maximum wavelength	665 nm

adsorption capacities q_e (mg/g) were calculated according to the following formula:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V$$

where in C_0 is the initial concentration (mg/L), C_e is the residual concentration (mg/L), V is the volume of the solution (L), m is the mass of the adsorbent (g).

The effect of pH on dye removal efficiency was studied in a pH range of 2–12. The initial pH of the dye solution was adjusted by the addition of 0.1 mol/L solution of HCl or NaOH. The effect of the contact time was investigated by varying the contact time from 0 to 720 min at the room temperature.

2.4. Adsorption of iodine

The iodine sorption ability of the adsorbents was determined according to the following procedure: Portions of 0.2 g of the samples sieved to a particle size below 1 mm were placed in 250 mL flasks and 4 mL of 5% HCl was added. Then 20 mL of stock 0.1 mol/L iodine solution was added to it and the mixture was shaken for 4 min in a shaker. All the samples were filtered through filter paper and next washed with 50 mL of water. The resulting solution was titrated with 0.1 mol/L sodiumthiosulphate (1% starch solution was used as an indicator) until the solution become colorless.

2.5. Sample characterization

2.5.1. Low-temperature nitrogen adsorption

Nitrogen adsorption/desorption isotherms were measured at –196 °C using the Quantachrome AutosorbIQ surface area analyser. Prior to the isotherm measurements, the samples were outgassed at 150 °C for 8 h. BET specific surface areas were evaluated in the range of relative pressures p/p_0 of 0.05–0.30. Total pore volumes were calculated by converting the amount adsorbed at $p/p_0 \sim 0.99$ to the volume of liquid adsorbate. Average pore sizes and pore distributions were calculated from the adsorption branches of isotherms using the BJH method. Additionally, external surface areas, micropore volumes and areas were determined by the t-plot method.

2.5.2. Measurement of surface pH

The pH of activated bio-carbons was measured using the following procedure: a portion of 0.2 g the sample of dry powder was added to 10 mL of distilled water and the suspension was stirred overnight to reach equilibrium. Then the pH of the suspension was measured on a pH-meter manufactured by Metrohm Ion Analysis (Switzerland) equipped in Unitrode Pt1000 (combined glass pH electrode with temperature sensor).

2.5.3. Surface oxygen functional groups

The content of surface oxygen functional groups was determined according to the Boehm method (Boehm, 1994). A portion of 0.25 g of

carbon sample was placed in 25 mL of 0.1 mol/L solutions of either sodium hydroxide or hydrochloric acid. The vials were sealed and shaken for 24 h and then 10 mL of each filtrate was pipetted and the excess of base or acid was titrated with 0.1 mol/L HCl or NaOH, as required. The numbers of acidic sites of various types were calculated assuming that NaOH neutralizes all acidic groups and HCl reacts with all basic group. All experiments were made twice.

2.5.4. Langmuir adsorption isotherms

Langmuir's isotherm model is based on a theory of monolayer adsorption, according to which the quantity of particles adsorbed corresponds to the number of active centers present on the surface of the adsorbent. The linear form of Langmuir isotherm equation is expressed as:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

where C_e is the equilibrium concentration [mg/L], q_e is the equilibrium adsorption amount [mg/g], K_L is the Langmuir adsorption equilibrium constant (L/mg) and q_{max} is the maximum adsorption capacity of the adsorbent (mg/g).

Langmuir's isotherm model can be characterized using a dimensionless separation factor R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

The value of R_L provides information whether the adsorption is unfavorable ($R_L > 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), linear favorable ($R_L = 1$) or irreversible ($R_L = 0$).

2.5.5. Freundlich adsorption isotherm

The Freundlich isotherm provides an empirical isotherm, which assumes that adsorbent surface is heterogeneous. The model is described by the following equation:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

where q_e is the amount of dyes adsorbed at equilibrium [mg/g], K_F is Freundlich equilibrium constant [L/mg], $1/n$ is the intensity of adsorption constant and C_e is the equilibrium concentration of dyes [mg/L].

Moreover the slope $1/n$ ranging between 0 and 1 is a measure of surface heterogeneity, which becoming more heterogeneous as its value gets closer to zero.

2.5.6. Adsorption kinetics

In order to investigate the mechanism of methylene blue adsorption onto activated bio-carbons the pseudo-first and pseudo-second order were applied to data. The first order rate equation of Lagergen and Svenska (1898) is based on the assumption that the rate of change of adsorbate uptake over time is directly proportional to the difference in saturation concentration and the amount of solid uptake over time. The form of this model can be given as the following formula:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

where q_e and q_t are the amounts of dye adsorbed [mg/g] at equilibrium and at time t [min] respectively, and k_1 is the pseudo-first order adsorption constant [L/min] calculated from the plots of $\log(q_e - q_t)$ versus t .

The pseudo-second-order model (Ho and McKay, 1999) can be expressed and represented by the following linear form:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

where k_2 is the second order reaction rate equilibrium constant [g/

Table 2

Textural parameters of the activated bio-carbons obtained.

Sample	Total surface area (BET) ^a [m ² /g]	Micropore area [m ² /g]	Total pore volume [cm ³ /g]	Micropore volume [cm ³ /g]	V _{mic} /V _t
A2	897	856	0.59	0.45	0.76
A3	1095	960	0.55	0.41	0.75
PA2	1048	972	0.66	0.53	0.80
PA3	1062	974	0.70	0.53	0.76

^a Error range between 2-5 %.

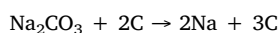
mg min].

This kinetic model can be applied to predict the amount of dye uptake by bio-carbons at different contact time intervals and at equilibrium.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the adsorbents

According to the data presented in Table 2, the chemical activation of the precursor and the bio-char permits an effective development of surface area of the activated bio-carbons obtained. The surface area of the products varies in the range 897–1095 m²/g, while the total pore volume varies in the range 0.55–0.70 cm³/g. The textural parameters of the activated bio-carbons depend to a considerable degree on the weight ratio of the activating agent to the precursor or bio-char, which is particularly well pronounced for samples A2 and A3. When the amount of Na₂CO₃ increases, the intensity of reactions occurred between activator and the precursor or bio-char also increases, causes better development of surface area. Thus, in the presence of N₂ gas under elevated temperature the following reaction takes place: (Okmana et al., 2014).



The sample with the largest surface area was bio-carbon A3 obtained by direct activation of precursor. It should be noted that the surface areas of all activated bio-carbons obtained in this study were larger than those of many commercial products available on the market (Al-Lagtah et al., 2016; Cuevas et al., 2014). The contribution of micropores in the total pore volume in all samples varied in the range 75–80% and was the highest for the sample PA2 obtained by chemical activation of bio-char at the alkali: bio-char weight ratio of 2:1. The contribution of micropores was the lowest, that is of 75% of all pores, for A3. Moreover, as follows from the character of PSD curves presented in Fig. 2, besides micropores also mesopores are present in all samples, which is confirmed by a relatively wide hysteresis loop in the N₂ adsorption/desorption isotherms presented in Fig. 1, especially for samples PA2 and PA3.

In order to characterize acid-base properties of the activated bio-carbons obtained, the contents of surface oxygen functional groups of acidic and basic nature and pH were determined. The results are collected in Table 3. Although obtained by different procedures, all the bio-carbons obtained have similar acid-base properties. The total content of oxygen functional groups is in the range 1.86–3.29 mmol/g, while the pH value changes from 2.8 to 5.6. The highest total content of surface oxygen groups was found on sample A3, obtained by chemical activation of precursor by Na₂CO₃, at the alkali: bio-char ratio of 3:1. The lowest total content of functional groups was on the surface of sample A2, on which only acidic functional groups were found. For the other activated bio-carbon samples also the acidic surface functional groups were dominant over the basic ones, which is also indicated by the pH values collected in Table 3. The most acidic character of the surface (pH = 2.8) was observed for sample A3 obtained by direct activation of precursor at higher impregnation ratio.

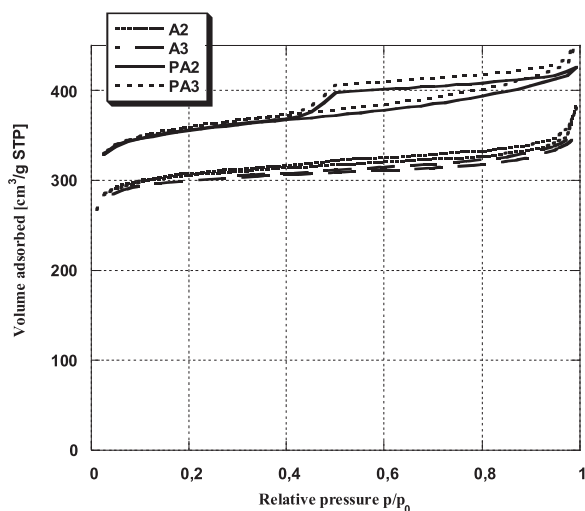


Fig. 1. Nitrogen adsorption isotherms of the activated bio-carbons.

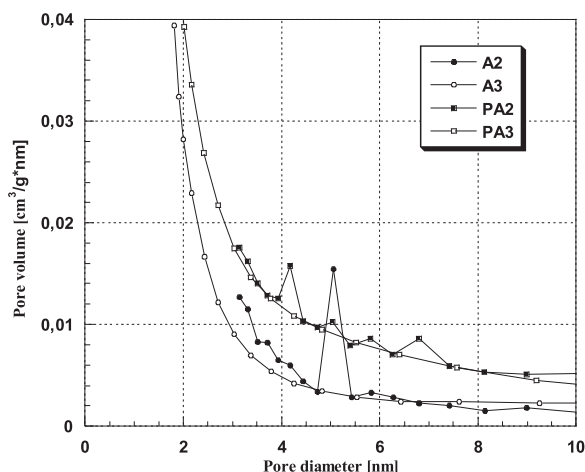


Fig. 2. Pore size distribution in activated bio-carbons.

Table 3
Acid-base properties of the activated bio-carbons obtained.

Sample	pH	Acidic groups [mmol/g]	Basic groups [mmol/g]	Total content of surface oxides [mmol/g]
A2	4.8	1.86	0.00	1.86
A3	2.8	3.17	0.12	3.29
PA2	5.6	1.75	0.15	1.90
PA3	4.5	1.90	0.18	2.08

Analysis of the effect of the variant of activation showed that the activation of the precursor favors generation of a greater number of groups of acidic character and a smaller number of those of basic character in comparison to their number on the samples obtained by chemical activation of the bio-char. Moreover, a higher impregnation ratio leads to samples of a greater content of acidic and basic functional groups and a lower pH value.

3.2. Nitrogen dioxide adsorption

Each sample of activated bio-carbon obtained was tested as adsorbent of NO₂ in dry and wet conditions. The results of measurements are given in Table 4 and their analysis shows that the effectiveness of NO₂ removal depends on the conditions of adsorption, variant of activation and ratio of impregnation. The most effective adsorbent was

Table 4
NO₂ breakthrough capacities of the activated bio-carbons obtained by chemical activation.

Sample	NO ₂ breakthrough capacities [mg/g]	
	Dry conditions	Wet conditions
A2	75.1 ± 9.7	79.7 ± 10.3
A3	77.2 ± 10.0	155.3 ± 20.1
PA2	65.8 ± 8.5	67.3 ± 8.7
PA3	69.2 ± 9.0	86.8 ± 11.2

sample A3 obtained by chemical activation of the precursor at higher weight ratio of Na₂CO₃:residue left after supercritical extraction of hops. In dry conditions the sorption capacity of this bio-carbon was 77.2 mg, while in wet conditions – it was as high as 155.0 mg. The least effective in removal of NO₂ was sample PA2, obtained by activation of bio-char.

An important parameter determining the sorption properties of activated bio-carbons obtained were the conditions of adsorption. As follows from the data given in Table 4, the sorption capacity of activated carbons was higher when the adsorption took place in the presence of steam. Most probably, it is a consequence of formation of a water film on the surface of the bio-carbon samples, whose presence conduces to bonding of NO₂ molecules. The greatest difference between adsorption capacities in dry and wet conditions was noted for sample A3 for which the sorption capacity in wet conditions was over twice greater than that in dry conditions. The effect of the steam presence was much less pronounced for the two samples obtained at the impregnation ratio of 2:1, so for A2 and PA2. Comparison of the textural parameters (Table 2) with sorption capacities towards NO₂ (Table 4) reveals the effect of the degree of surface area development on the bio-carbons adsorption capacity of this toxic gas. The higher capacities (especially in wet conditions) observed for samples A3 and PA3 are most probably related to better developed porous structure of these samples. The most effective adsorbent of NO₂ was sample A3 characterized by the strongest developed surface area ($S_{\text{BET}} = 1095 \text{ m}^2/\text{g}$). However, the sorption capacity depends also on the type of porous structure and mean pore size. According to literature, the adsorbents with mesopores of the sizes from the range 5–10 nm are more effective in removal of gas pollutants (Florent et al., 2013; Levasseur et al., 2012).

The curves showing changes in the NO₂ concentration during the processes of adsorption in dry and wet conditions (Fig. 3) are similar for all bio-carbon samples studied, so it can be assumed that the sorption on these samples takes place according to similar mechanism. For all samples for some period of time the concentration of NO₂ was zero, and only later after the bed breakthrough a gradual increase in the concentration of NO₂ was observed to 20 ppm. However, the character of the desorption section of the isotherms (Fig. 3a) revealed significant differences between the samples. After cutting off the inflow of NO₂ to the adsorbent bed, for samples A2 and PA2 the concentration of NO₂ in the out flowing gases was fast reduced to about 3 ppm after 30 min. It may indicate that the majority of NO₂ adsorbed was strongly bound in the porous structure or chemisorbed. For the samples of higher impregnation ratio (3:1) the concentration of NO₂ was maintained at a high level even after 30 min of washing the bed with a flux of pure air, which suggests that NO₂ was not strongly bonded to the carbon surface. According to our earlier studies (Nowicki et al., 2010), this fact indicates that the main mechanism involved was physisorption of nitrogen dioxide. Analysis of adsorption-desorption curves (Fig. 3b) showing changes in NO₂ concentration in wet and dry conditions shows that the time in which NO₂ concentration was 0 was much longer in the presence of steam. The strongest difference in the course of the adsorption curve was noted for sample PA2 only for which after the breakthrough a slow increase in the concentration of NO₂ to 20 ppm was detected. For the other samples after the breakthrough a fast

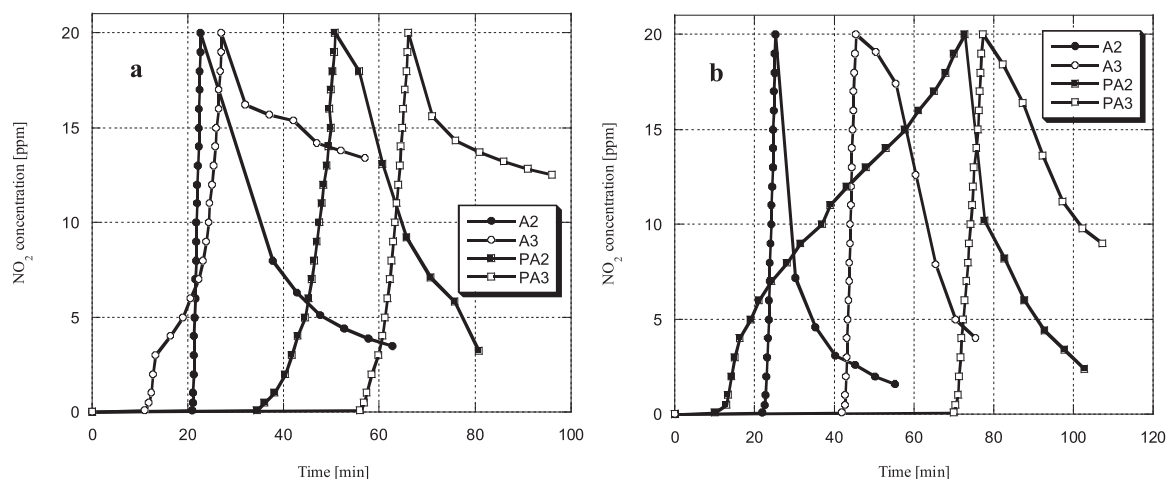
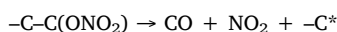
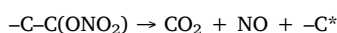
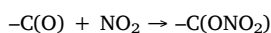
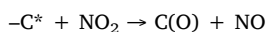


Fig. 3. NO₂ breakthrough curves for the activated bio-carbons studied in dry (a) and wet (b) conditions.

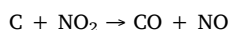
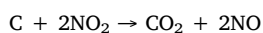
increase in the concentration of NO₂ was observed. Moreover, after cutting off the inflow of NO₂ to the adsorbent bed, only for sample PA3 the concentration of NO₂ was maintained at a high level even after 30 min of washing with a flux of pure air, which proved weak bonding of nitrogen dioxide in the porous structure of the adsorbent.

On the basis of literature data (Nowicki et al., 2010; Pietrzak, 2009) it can be expected that adsorption of NO₂ in dry conditions takes place according to the following mechanism:

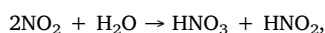
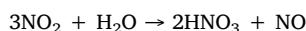


where $-C^*$ represents a carbon active site and $-C(O)$ carbon oxygen complexes.

Generally speaking, oxidation process of the carbons surface occurs, according to reactions:



During adsorption in wet conditions the reaction of nitrogen dioxide with water can lead to formation of nitric acid or a mixture of nitric and nitrous acids:



which increases the sorption capacity towards NO₂ for the bio-carbon samples studied.

3.3. Adsorption of methylene blue

The activated bio-carbons were also tested as adsorbents of organic liquid pollutants, represented by a cationic dye, aqueous solution of methylene blue (MB). Analysis of the sorption capacities (q_e) determined and collected in Table 5 indicates a significant influence of the activation variant applied on the MB from aqueous solution sorption on bio-carbons. The most effective adsorbent was sample PA3 whose sorption capacity reached 328.75 mg/g. So high sorption capacity was most probably a consequence of strongly developed surface area and porous structure of this sample. Moreover, the surface of sample PA3 shows high content of acidic functional groups that are conducive to MB adsorption. As indicated by the data from Table 5, also the impregnation ratio has some effect on the sorption capacities. With

increasing impregnation ratio the effectiveness aqueous solution of MB removal increases, and this increase is greater for bio-carbons obtained by chemical activation of the precursor. A similar relation has been noted by Hassan and Elhadidy (2017) who studied the kinetics aqueous solution of methylene blue adsorption on the surface of activated carbons obtained by chemical activation of waste carpets (pre-and/or postconsumer waste) by H₃PO₄. They have applied three impregnation ratios of the carpets/phosphoric acid (1:1; 1:2; 1:3) and established that at the highest impregnation ratio (1:3) the activated carbon of the largest surface area and the greatest sorption capacity towards aqueous solution of MB was obtained.

Fig. 4 illustrates the effect of the contact time on the sorption capacity of activated bio-carbons. The adsorption capacity of bio-carbons towards aqueous solution of MB increases with increasing contact time until a state of equilibrium. For all activated bio-carbon samples studied, the analysis of isotherms shows a fast increase in sorption capacity towards MB for the first 50–100 min. Samples PA2 and PA3 reach the equilibrium state quicker than the analogous samples obtained as a result of the precursor activation. According to the literature data (Banat et al., 2003) the rapid adsorption at the initial contact time can be attributed to the large number of vacant adsorbent sites as well as the high gradient of solute concentration, whereas the slower rate with the increasing time of adsorption may be explained by the saturation of the available adsorbing sites.

On the basis of the character of isotherms presented in Fig. 5a it can be also concluded that the amount of adsorbed aqueous solution of MB increases with increasing initial concentration of the dye. At its low concentrations the adsorption of MB from aqueous solution on the adsorbent surface has random character, while at the higher concentrations the active centers present on the surface and in the pores of bio-carbons are saturated.

The information on the progress of adsorption and its mechanisms can be elicited from comparison of the experimental data with the adsorption isotherm models. In this study two models were considered the Langmuir and Freundlich ones. The values of q_m and K_L can be found from the intercept and the slope of the linear plot of C_e/q_e versus C_e (Fig. 5b). Also the values of K_F and $1/n$ are obtained from the slope and the intercept of the plot of $\log q_e$ versus $\log C_e$ (Fig. 5c). A comparison of all results is made in Table 5. The data from Table 5 show that the values of $1/n$ parameter are smaller than 1, while the value of R_L varies in the range from 0.006 to 0.084, indicating that the adsorption of methylene blue from aqueous solution onto bio-carbons is favorable. It should be reminded that the surface is more heterogeneous when the value of $1/n$ gets closer to zero (Wang et al., 2010). For the samples studied this coefficient take values from the range 0.0081–0.0396, which means that their surfaces are highly

Table 5
Langmuir and Freundlich parameters of the adsorption isotherms of methylene blue onto activated bio-carbons.

Sample	q_e [mg/g]	Langmuir			Freundlich			
		R^2	q_{max} [mg/g]	K_L [L/mg]	R_L	R^2	K_F [L/mg]	$1/n$
A2	247.10	0.99971	247.52	0.1088	0.084–0.066	0.95939	230.67	0.0396
A3	273.43	0.99964	247.74	0.0902	0.084–0.071	0.80712	255.73	0.0294
PA2	313.58	0.99971	314.46	0.0843	0.081–0.067	0.81575	296.71	0.0235
PA3	328.75	0.99999	328.95	0.9241	0.008–0.006	0.81908	324.88	0.0081

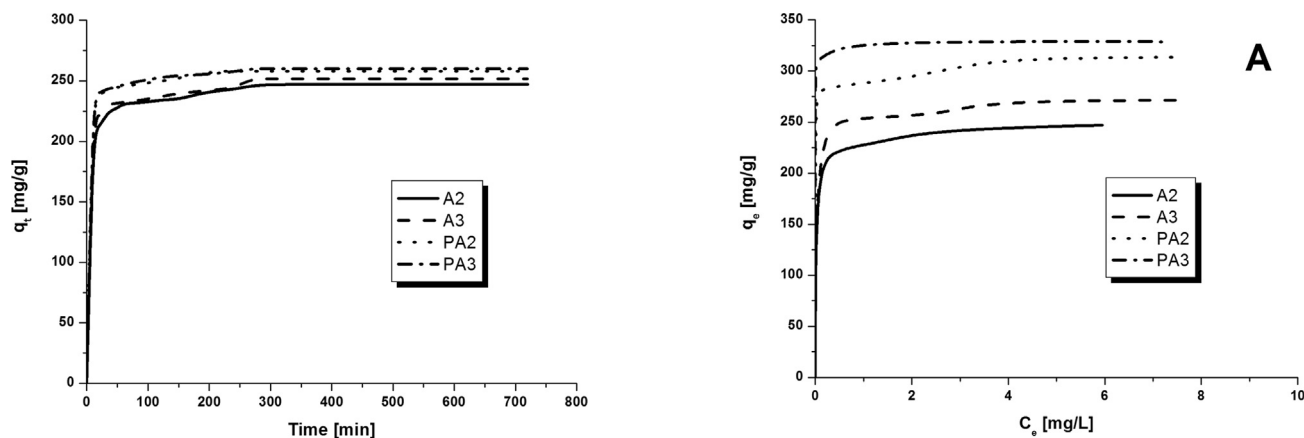


Fig. 4. Effect of contact time on adsorbed amount of methylene blue (adsorbent mass = 25 mg, initial solution concentration of dye = 130 mg/L, volume of solution = 50 mL, pH = 6, temperature = 22 ± 1 °C).

heterogeneous. The correlation coefficient R^2 for the Langmuir model are close to 1 and much higher than those obtained assuming the Freundlich model, which means that the Langmuir model much better describes the mechanism of adsorption of MB from aqueous solution on the samples studied. Thus, it can be expected that for all bio-carbon samples, the adsorbate forms a monolayer on the surface of the adsorbent. Moreover, the highest value of K_L (0.9241 L/mg) was recorded for the PA3 sample, which means that for this activated bio-carbon the adsorption of this dye was most efficient (Goscianska et al., 2015). It should be noted that the experimental values of maximum adsorption capacities are close to the theoretical value of the maximum adsorption capacity.

Fig. 6 shows the effect of solution pH on values of q_e at the initial concentration aqueous solution of MB 130 mg/L and according to the data presented in it this effect is significant. For all activated bio-carbons obtained, the value of q_e increases with pH increasing from 2 to 6, however for pH higher than 6 the sorption capacity of all samples was approximately the same. At lower pH the positively charged adsorbent surface tends to oppose the adsorption of the cationic adsorbate. At higher pH the negatively charged adsorbent surface is conducive to adsorption of cationic organic pollutants and the formation of covalent bonds between the hydroxyl ions and the dye cation becomes possible. A similar mechanism has been proposed, e.g. by Han et al. (2006) and Pathania et al. (2017).

Two kinetic models were applied for interpretation of the experimental data, the pseudo-first order and pseudo-second order ones. The initial aqueous solution of MB concentration was 130 mg/L. The results are presented in Table 6 and in Figs. 7 and 8. For the pseudo second-order kinetic equation the correlation coefficients are closer to unity than for the pseudo first-order model. Moreover, for all activated bio-carbons, the value of q_e was close to the theoretical value of $q_{e,cal}$ calculated assuming the pseudo-second order kinetics. For the pseudo first-order model no such a relation was found and the values of q_e from the experiment and the calculated $q_{e,cal}$ were much different.

On the basis of the parameters calculated it can be assumed that the

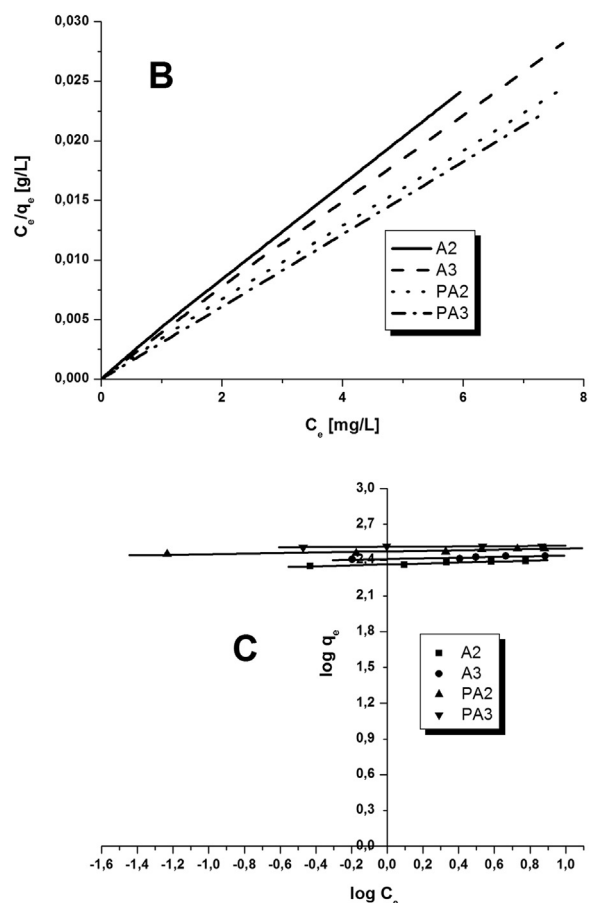


Fig. 5. Adsorption of methylene blue onto activated bio-carbons (a) equilibrium adsorption of dye, (b) Langmuir isotherm plots, and (c) Freundlich isotherm plots (adsorbent mass = 25 mg, initial solution concentration of dye = 50–180 mg/L, volume of solution = 50 mL, temperature = 22 ± 1 °C).

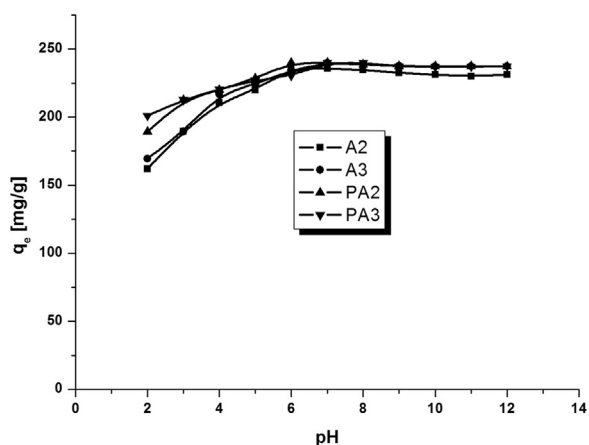


Fig. 6. Effect of pH values on adsorption capacity (adsorbent mass = 25 mg, initial solution concentration of dye = 130 mg/L, volume of solution = 50 mL, temperature = 22 ± 1 °C).

kinetics of MB adsorption from aqueous solution on activated bio-carbons followed the pseudo second-order model, similarly as it was observed for MB adsorption from aqueous solution onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation (Theydan and Ahmed, 2012) or mesoporous activated carbon prepared from chitosan flakes by NaOH activation (Marrakchi et al., 2017).

3.4. Sorption abilities toward iodine

The information on surface area and pore structure of activated carbons as well as on their applicability for removal of pollutants of molecular size close to 1 nm can be obtained from the iodine number (Pietrzak et al., 2014). According to the results presented in Table 7, the higher the ratio of alkali: precursor/bio-char, the higher the sorption capacity towards iodine. It is particularly well pronounced for samples A2 and A3. The greatest sorption capacity of 1815 mg/g was shown by the bio-carbon obtained by chemical activation of bio-char performed at the higher impregnation ratio. For the sake of comparison, Table 7 also presents the sorption capacities of other activated carbon adsorbents obtained from different post-agricultural wastes, towards iodine. Against the results obtained for these other adsorbent samples, the properties of bio-carbons obtained from hops look highly promising (AbGhani et al., 2017; Pietrzak et al., 2014; Selvaraju and Bakar, 2017; Theydan and Ahmed, 2012).

4. Conclusion

This study has demonstrated that the residue left after supercritical extraction of hops can be successfully used as an effective precursor for production of low-cost activated bio-carbons. It has been shown that the sorption properties of bio-carbons obtained were to a significant degree dependent on the procedure of activation and the impregnation ratio (Na₂CO₃:precursor or Na₂CO₃:bio-char). The activated bio-carbons were characterized by well-developed surface area (897–1095 m²/

Table 6
Adsorption kinetics parameters for the adsorption of methylene blue onto activated bio-carbons.

Sample	q _e [mg/g]	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model		
		R ²	k ₁ [1/min]	q _{e,cal} [mg/g]	R ²	k ₂ [g/mg min]	q _{e,cal} [mg/g]
A2	247.10	0.97043	8.84 × 10 ⁻³	35.48	0.99993	8.06 × 10 ⁻⁴	249.38
A3	251.86	0.94412	4.26 × 10 ⁻³	34.14	0.99986	7.13 × 10 ⁻⁴	253.81
PA2	257.94	0.97500	8.98 × 10 ⁻³	22.30	0.99998	1.59 × 10 ⁻³	259.07
PA3	260.00	0.98900	8.82 × 10 ⁻³	22.72	0.99998	1.34 × 10 ⁻³	261.10

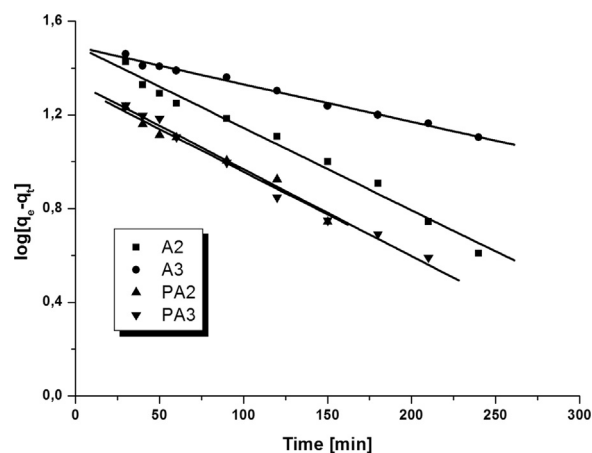


Fig. 7. Pseudo-first order kinetics of MB adsorption onto activated bio-carbons (adsorbent mass = 25 mg, initial solution concentration of dye = 130 mg/L, volume of solution = 50 mL, pH = 6, temperature = 22 ± 1 °C).

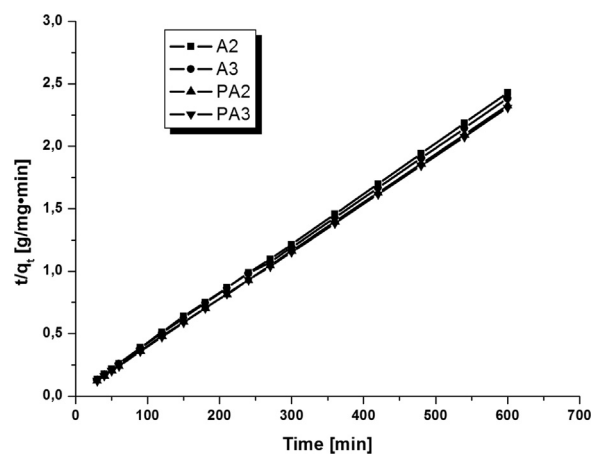


Fig. 8. Pseudo-second order kinetics of MB adsorption onto activated bio-carbons (adsorbent mass = 25 mg, initial solution concentration of dye = 130 mg/L, volume of solution = 50 mL, pH = 6, temperature = 22 ± 1 °C).

Table 7
Comparison of iodine adsorption by activated bio-carbons prepared from hops with literature data.

Sample	Iodine adsorption [mg/g]	References
A2	1278	This study
A3	1543	This study
PA2	1721	This study
PA3	1815	This study
Datepits	761	(Theydan and Ahmed, 2012)
Cherry stones	996	(Pietrzak et al., 2014)
Banana pseudo-stem	1101	(Ab Ghani et al., 2017)
Lignocellulose	1411	(Selvaraju and Bakar, 2017)

g) relatively large total pore volume 0.55 do $0.70 \text{ cm}^3/\text{g}$. According to the adsorption tests, the bio-carbon adsorbents showed good sorption properties towards nitrogen dioxide, in particular when a mixture of nitrogen dioxide and air of 70% humidity was passed through the adsorbent bed. The bio-carbon samples studied also revealed good sorption properties towards liquid pollutants represented by iodine and methylene blue. The adsorption capacity of the activated bio-carbons towards aqueous solution of MB increased with increasing initial dye concentration. The adsorption behavior was better described by the Langmuir isotherm model than the Freundlich isotherm model, in which the adsorption kinetics was described by the pseudo-second order model.

References

- AbGhani, Z., Yusoff, M.S., Zaman, N.Q., Zamri, M.F.M.A., Andas, J., 2017. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Manag.* 62, 177–187.
- Al-Laghat, N.M.A., Al-Muhtaseb, A.H., Ahmad, M.N.M., Salameh, Y., 2016. Chemical and physical characteristics of optimal synthesised activated carbons from grass-derived sulfonated lignin versus commercial activated carbons. *Micro. Mesopor. Mater.* 225, 504–514.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Makhadmeh, L., 2003. Preparation and examination of activated carbons from date pits impregnated with potassium hydroxide for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Adsorpt. Sci. Technol.* 21, 597–606.
- Bagreev, A., Bandosz, T.J., 2001. H_2S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification. *Carbon* 39, 2303–2311.
- Bazan, A., Nowicki, P., Pietrzak, R., 2016a. Removal of NO_2 by adsorbents made of a residue from supercritical extraction of chamomile (in Polish). *Przem. Chem.* 95 (4), 856–860.
- Bazan, A., Nowicki, P., Pórolniczak, P., Pietrzak, R., 2016b. Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops. *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (3), 1199–1204.
- Bazan, A., Nowicki, P., Pietrzak, R., 2016c. Removal of NO_2 by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold. *Adsorption* 22 (4), 465–471.
- Bazan-Wozniak, A., Nowicki, P., Pietrzak, R., 2017. The influence of activation procedure on the physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared from pistachio nutshells for removal of $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{S}$ gases and dyes. *J. Clean. Prod.* 152, 211–222.
- Benaddi, H., Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J., Rarand, A.J., Legras, P., Bequin, F., 2000. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of Wood. *Carbon* 38, 669–674.
- Bland, J.S., Minich, D., Lerman, R., Darland, G., Lamb, J., Tripp, M., Grayson, N., 2015. Isohumulones from hops (*Humulus lupulus*) and their potential role in medical nutrition therapy. *PharmaNutrition* 3, 46–52.
- Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32, 759–769.
- Capuzzo, A., Maffei, M.E., Occhipinti, A., 2013. Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances. *Molecules* 18, 7194–7238.
- Cuevas, M., Queroa, S.M., Hodaifa, G., López, A.J.M., Sánchez, S., 2014. Furfural removal from liquid effluents by adsorption onto commercial activated carbon in a batch heterogeneous reactor. *Ecol. Eng.* 68, 241–250.
- Elmouhahidi, A., Bailón-García, E., Pérez-Cadenas, A.F., Maldonado-Hódar, F.J., Carrasco-Marín, F., 2017. Activated carbons from KOH and H_3PO_4 -activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta* 229, 219–228.
- Florent, M., Tocci, M., Bandosz, T.J., 2013. NO_2 adsorption at ambient temperature on urea-modified ordered mesoporous carbon. *Carbon* 63, 283–293.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass Bioenergy* 35, 3257–3261.
- Formato, A., Gallo, M., Ianniello, D., Montesano, D., Naviglio, D., 2013. Supercritical fluid extraction of α and β -acids from hops compared to cyclically pressurized solid-liquid extraction. *J. Supercrit. Fluid* 84, 113–120.
- Goscińska, J., Marciniak, M., Pietrzak, R., 2015. Ordered mesoporous carbons modified with cerium as effective adsorbents for azo dyes removal. *Sep. Purif. Technol.* 154, 236–245.
- Han, R., Wang, Y., Han, P., Shi, J., Yang, J., Lu, Y., 2006. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. *J. Hazard. Mater.* B137, 550–557.
- Hassan, A.F., Elhadidy, H., 2017. Production of activated carbons from waste carpets and its application in methylene blue adsorption: kinetic and thermodynamic studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 955–963.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.
- Hofman, M., Pietrzak, R., 2012. NO_2 removal by adsorbents prepared from waste paper sludge. *Chem. Eng. J.* 183, 278–283.
- Isiuku, B.O., Horsfall, M., Spiff, A.I., 2014. Removal of methyl red from aqueous solution by NaOH-activated cassava peels carbon in a fixed-bed column. *Res. J. Appl. Sci.* 9, 238–243.
- Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., Pütün, A.E., 2012. Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl_2 , K_2CO_3 , NaOH and H_3PO_4 . *Appl. Surf. Sci.* 261, 247–254.
- Kumhala, F., Blahovec, J., 2014. Bulk properties of densified hop cones related to storage and throughput measurements. *Biosyst. Eng.* 126, 123–128.
- Lagergen, S., Svenska, B.K., 1898. Zurtheorie der sogenannten adsorptioneloester stoffe. *Veteruskapskad Handl.* 24, 1–39.
- Levasseur, B., Ebrahim, A.M., Bandosz, T.J., 2012. Mesoporous silica SBA-15 modified with copper as an efficient NO_2 adsorbent at ambient conditions. *J. Colloid Interf. Sci.* 377, 347–354.
- Maikhunthod, B., Marriott, P.J., 2013. Aroma-impact compounds in dried spice as a quality index using solid phase microextraction with olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Food Chem.* 141, 4324–4332.
- Marrakchi, F., Ahmed, M.J., Khanday, W.A., Asif, M., Hameed, B.H., 2017. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. *Int. J. Biol. Macromol.* 98, 233–239.
- Millao, S., Uquiche, E., 2016. Extraction of oil and carotenoids from pelletized microalgae using supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluid* 116, 223–231.
- Mizobuchi, S., Sato, Y., 1985. Antifungal activities of hop bitter resins and related compounds. *Agr. Biol. Chem.* 49, 399–403.
- Nowicki, P., Wachowska, H., Pietrzak, R., 2010. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO_2 . *J. Hazard. Mater.* 181, 1088–1094.
- Nowicki, P., Suplat, M., Przepiórski, J., Pietrzak, R., 2012. NO_2 removal on adsorbents obtained by pyrolysis and physical activation of corrugated cardboard. *Chem. Eng. J.* 195–196, 7–14.
- Nowicki, P., Skibiszewska, P., Pietrzak, R., 2014. Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Chem. Eng. J.* 248, 208–215.
- Nowicki, P., Kazmierczak-Razna, J., Pietrzak, R., 2016. Physicochemical and adsorption properties of carbonaceous sorbents prepared by activation of tropical fruit skins with potassium carbonate. *Mater. Des.* 90, 579–585.
- Okmana, I., Karagöz, S., Tay, T., Erdem, M., 2014. Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide. *Appl. Surf. Sci.* 293, 138–142.
- Pathania, D., Sharma, S., Singh, P., 2017. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus caricabast*. *Arab. J. Chem.* 10, 1445–1451.
- Pietrzak, R., Bandosz, T.J., 2007. Activated carbons modified with sewage sludge derived phase and their application in the process of NO_2 removal. *Carbon* 45 (13), 2537–2546.
- Pietrzak, R., 2009. Active carbons obtained from bituminous coal for NO_2 removal under dry and wet conditions at room temperature. *Energy Fuel* 23, 3617–3624.
- Pietrzak, R., Nowicki, P., Kazmierczak, J., Kuszynska, I., Goscińska, J., Przepiórski, J., 2014. Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 1187–1191.
- Sakamoto, K., Konings, W.N., 2003. Beer spoilage bacteria and hop resistance. *Int. J. Food Microbiol.* 89 (2–3), 105–124.
- Selvaraju, G., Bakar, N.K.A., 2017. Production of a new industrially viable green-activated carbon from *Artocarpus integer* fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. *J. Clean. Prod.* 141, 989–999.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Subburaam, C.V., 2006. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *J. Hazard. Mater.* B136, 800–808.
- Seredych, M., Bandosz, T.J., 2009. Adsorption of hydrogen sulfide on graphite derived materials modified by incorporation of nitrogen. *Mater. Chem. Phys.* 113, 946–952.
- Theydan, S., Ahmed, M.J., 2012. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl_3 activation: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 97, 116–122.
- Turner, S.F., Benedict, Ch.A., Darby, H., Hoagland, L.A., Simonson, P., Serrine, J.R., Murphy, K.M., 2011. Challenges and opportunities for organic hop production in the United States. *Agron. J.* 103 (6), 1645–1654.
- Van Opstaele, F., Goiris, K., De Rouck, G., Aerts, G., De Cooman, L., 2012. Production of novel varietal hop aromas by supercritical fluid extraction of hop pellets - Part 2: preparation of single variety floral, citrus, and spicy hop oil essences by density programmed supercritical fluid extraction. *J. Supercrit. Fluid* 71, 147–161.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, C., Li, Y., Zhang, Ch., 2010. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 254, 68–74.
- Wiśniewska, M., Nosal-Wiercińska, A., Ostolska, I., Sternik, D., Nowicki, P., Pietrzak, R., Bazan-Wozniak, A., Gonczaruk, O., 2017. Nanostructure of poly(acrylic acid) adsorption layer on the surface of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops. *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2), 1–9.
- Yamaguchi, N., Satoh-Yamaguchi, K., Mitsunori, O., 2009. In vitro evaluation of anti-bacterial, anticellulase, antioxidant activities of hop components (*Humulus lupulus*) addressing acne vulgaris. *Phytomed* 16, 369–376.

[D-6] A. Bazan, R. Pietrzak

**Pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu jako prekursor
adsorbentów zanieczyszczeń z fazy gazowej**

*Rozdział III.2 w monografii „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami”
praca zbiorowa pod redakcją Piotra Manczarskiego, Poznań-Koło, 2015,
451-468, ISBN 978-83-89696-87-8*

[D-7] A. Bazan-Woźniak, P. Nowicki, R. Pietrzak

**Wykorzystanie odpadów po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ do otrzymywania
adsorbentów zanieczyszczeń ciekłych**

*Rozdział III.2 w monografii „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami”
praca zbiorowa pod redakcją Piotra Manczarskiego, Poznań-Gniezno, 2017,
291-308, ISBN 978-83-64959-49-3*

Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami

Integrated waste management

Praca zbiorowa pod redakcją
Piotra Manczarskiego

Poznań-KołoBrzeg, Polska 2015 r.

Wydawca/Publisher:
Polskie Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych
Oddział Wielkopolski

Copyright by PZITS, Poznań 2015

No part of this book may be reproduced in any form by photostat, microfilm or any others means
without permission from the publisher

Materiały do druku przygotował i zweryfikował/Printing materials prepared and verified by:

Piotr Manczarski, Sergiusz Zabawa

Recenzja książki/Book review:

Zbigniew Bukowski, Zenon Foltynowicz, Marek Górski, Andrzej Jędrzak,
Tadeusz Marcinkowski, Kazimierz Szymański, Włodzimierz Urbaniak

Redaktorzy prowadzący serię/Series editor:
Inżynieria na rzecz ochrony środowiska:

Jan F. Lemański, Sergiusz Zabawa

Redaktor techniczny/Technical editor:

Sergiusz Zabawa

Projekt okładki/Cover design:

Michał Dolata

ISBN 978-83-89696-87-8

Skład/Typesetting:

Michał Dolata

Druk/Print:

Zakład Poligraficzny Moś-Łuczak sp.j.
ul. Piwna 1, 61-065 Poznań

Aleksandra BAZAN, Robert PIETRZAK

*Pracownia Chemii Stosowanej,
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*

POZOSTAŁOŚĆ PO EKSTRAKCYJ NADKRYTYCZNEJ SZYSZEK CHMIELU JAKO PREKURSOR ADSORBENTÓW ZANIECZYSZCZEŃ Z FAZY GAZOWEJ

**MATERIAL LEFT AFTER SUPERCRITICAL HOPS
EXTRACTION AS PRECURSOR OF ADSORBENTS OF GAS
PHASE POLLUTION**

Development of civilisation and industry inevitably brings increasing level of pollution to the natural environment. This forces the activity aimed on the one hand at limiting the amount of pollutants introduced into water and air and on the other hand at effective removal of polluting substances already present in the natural environment. One of the methods for the removal of pollutants is adsorption and one of the best adsorbents is activated carbon. Activated carbons are microcrystalline materials which show a well-developed surface area and porous structure, so they can be used for removal of pollutants from liquid and gas phase. Thanks to their unique sorption properties, activated carbons have been used in many areas of industry. Wider and wider range of their application cause increasing demands for these materials and stimulate the search for new precursors. Thanks to their unique sorption properties, activated carbons have been used in many areas. Widening panoply of their application caused increasing demands for these materials and stimulated the search for their new precursors. One of them are hops, which are materials left after supercritical extraction. Therefore, the aim of this study was to check the usefulness of hops as precursors of low cost activated carbon as well as characterization their sorption properties toward pollutants from gas phase.

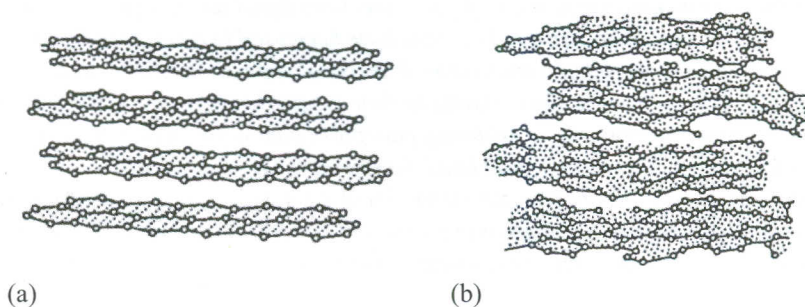
1. Wprowadzenie

Obserwowany w ostatnich latach rozwój przemysłu, jak również postępująca urbanizacja przyczyniają się do wzrostu ilości zanieczyszczeń w otaczającym nas świecie. Każdego dnia w wyniku działalności ludzkiej do atmosfery trafiają ogromne ilości zanieczyszczeń gazowych. Ścieki przemysłowe zanieczyszczają wody gruntowe i powierzchniowe.

Podobnie duże ilości nawozów mineralnych stosowane w celu uzupełniania niedoborów składników gleby, przyczyniają się do zanieczyszczenia wód i degradacji ekosystemów wodnych. Z drugiej strony coraz bardziej restrykcyjne przepisy odnośnie ochrony środowiska, zachęcają do opracowania nowoczesnych technologii usuwania zanieczyszczeń. Należy pamiętać, iż w celu ochrony środowiska naturalnego konieczne jest zarówno podejmowanie działań przyczyniających się do ograniczenia ilości wprowadzonych do wód, gleby i powietrza zanieczyszczeń, jak również skuteczne usuwanie już wprowadzonych zanieczyszczeń. Jednym z rozwiązań jest możliwość zastosowania metod adsorpcyjnych, pozwalających na oczyszczanie gazów i ścieków przemysłowych z zanieczyszczeń. Konieczne jest zastosowanie adsorbentów o odpowiednich właściwościach sorpcyjnych. Najczęściej wykorzystywanymi adsorbentami są węgle aktywne, z uwagi na ich dostępność, nietoksyczność, a także efektywność. Wzrost wykorzystania węgla aktywnych wynika również z ich korzystnych właściwości fizykochemicznych, takich jak: dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, czy wysoka odporność chemiczna i mechaniczna [1].

2. Budowa węgla aktywnych

Termin *materiały węglowe* określa materiały naturalne i sztuczne, w których dominującym składnikiem jest węgiel pierwiastkowy. Są to: węgle aktywne, aktywowane włókna węglowe, sadze, nanorurki, fulereny [2]. Poza węglem materiały te zawierają również inne pierwiastki, takie jak: wodór, tlen, azot, siarkę oraz substancję mineralną, którą stanowią tlenki i węglany różnych metali. Struktura mikrokryształiczna węgla aktywnych wykazuje pewne podobieństwo do struktury grafitu, jednak w przypadku węgla aktywnych obserwuje się większe odległości międzywarstwowe. Zaburzenia w uporządkowaniu strukturalnym węgla aktywnych związane są z obecnością heteroatomów (wodór, tlen), a także z obecnością luk w sieci krystalicznej. Strukturę węgla aktywnych określa się mianem struktury turbostatycznej [1].



Rys. 1. Schemat struktury grafitu (a) i struktury turbostatycznej (b)

Fig. 1. Schematic structure of the graphite (a) and turbostratic structure (b)

Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych zależą przede wszystkim od obecności różnego rodzaju domieszek substancji niewęglowych oraz od grup funkcyjnych obecnych w strukturze węgla i na jego powierzchni. Pierwszym typem domieszek niewęglowych jest popiół, który składa się głównie z tlenków, a także węglanów i siarczanów różnych metali.

Drugi typ domieszek stanowią heteroatomy: tlen, wodór, siarka, azot, fosfor, halogeny. Heteroatomy tworzą reaktywne grupy funkcyjne z atomami węgla lub mało reaktywne połączenia w przestrzeni międzykrystalitowej lub nawet w zdeformowanych obszarach poszczególnych płaszczyzn grafenowych [3]. Węgłe aktywne są adsorbentami posiadającymi dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) dzieli pory na trzy grupy: mikropory, mezopory i makropory. Klasyfikacja ta opiera się na ich szerokości – czyli odległości między ściankami pory o określonym kształcie. Mikropory o średnicy poniżej 2 nm mają rozmiary porównywalne z rozmiarami cząsteczek adsorbowanych. Proces adsorpcji zachodzi w wyniku objętościowego wypełnienia ich przestrzeni przez cząsteczki adsorbentu. W przypadku mezoporów (średnica 2-50 nm) zwanych także porami przejściowymi siły adsorpcyjne nie występują w całej objętości, a jedynie w niewielkich odległościach ścianek porów. Mezopory oprócz znaczącego udziału w adsorpcji, działają jako kanały, przez które cząsteczki adsorbentu przemieszczają się do wnętrza mikroporów. Makropory (średnica powyżej 50 nm) nie mają istotnego znaczenia dla procesu adsorpcji na węglu aktywnym z powodu niewielkiego udziału wnoszącego do powierzchni adsorbentu. Stanowią one jedynie kanały transportowe dla adsorbentu do mikro- i mezoporów [1].

3. Surowce stosowane do produkcji węgla aktywnych

Właściwości otrzymywanych węgla aktywnych zależą w znacznym stopniu od charakteru zastosowanego surowca. Wybór surowca do produkcji węgla aktywnych jest w dużej mierze uzależniony od jego dostępności, kosztów oraz czystości [3].

Z technologicznego i ekonomicznego punktu widzenia prekursorzy stosowane do produkcji węgla aktywnych powinny charakteryzować się:

- wysoką odpornością mechaniczną i chemiczną,
- wysoką zawartością węgla pierwiastkowego,
- niską zawartością popiołu,
- niskim kosztem,
- łatwą dostępnością.

Jako surowce do otrzymywania węgla aktywnych można stosować przede wszystkim różnorodne węgle kopalne. Węgłe kamienne posiadają drobne pory, niedostępne dla większości adsorbatów, dlatego też w celu otrzymania z nich węgla aktywnych mających zastosowanie przemysłowe, konieczna jest obróbka uzupełniająca. Dużą objętością porów cechują się kolei węgle brunatne. Otrzymywane z nich węgle aktywne charakteryzują się mikroporowatą strukturą, mają jednak dużo niższą wytrzymałość mechaniczną. Surowcem stosowanym do otrzymywania węgla aktywnych jest także węgiel drzewny [4].

Jednak z uwagi na zmniejszające się zasoby i wysoki koszt produkcji węgla aktywnych z węgla kopalnych zaczęto poszukiwać alternatywnych surowców. Otrzymywanie węgla aktywnych z odpadów może, nie tylko zwiększyć zysk gospodarczy, ale przede wszystkim zmniejszyć zanieczyszczenie środowiska. Surowce odpadowe wykorzystywane do produkcji węgla aktywnych można podzielić na konwencjonalne (przemysł drzewny, rolnictwo) oraz niekonwencjonalne (odpady komunalne i przemysłowe) [5].

Z odpadów konwencjonalnych otrzymuje się węgle aktywne o dobrej wytrzymałości mechanicznej, bardzo dobrych właściwościach sorpcyjnych i niskiej zawartości popiołu.

Przykładem mogą być: łupiny pistacji [6], kolby kukurydzy [7], kawa [8] i wiele innych porolniczych materiałów odpadowych.

Z kolei drugą grupę odpadów niekonwencjonalnych stanowią odpady polimerowe, żywice syntetyczne (np. fenolowo-formaldehadowe), zużyte opony, czy osady ściekowe [9-12].

Perspektywnymi prekursorami węgla aktywnych mogą okazać się odpady po-produkcyjne powstałe podczas ekstrakcji surowców roślinnych nadkrytycznym CO₂. W Polsce każdego roku produkuje się znaczne ilości surowców roślinnych. Surowce te przetwarzane przy pomocy ekstrakcji nadkrytycznej służą do otrzymywania barwników, aromatów, kwasów tłuszczowych, substancji roślinnych, które z powodzeniem wykorzystywane są m.in. w przemyśle spożywczym, kosmetycznym czy farmaceutycznym. Ekstrakcja nadkrytyczna jest metodą, która zyskuje na znaczeniu i jest coraz częściej wykorzystywana, dlatego też ilość odpadów powstających w wyniku jej stosowania z roku na rok będzie wzrastać. Możliwość wykorzystania tego typu odpadów do otrzymywania węgla aktywnych wydaje się być nie tylko skutecznym sposobem ich zagospodarowania, ale również pozwoli na otrzymanie tanich i efektywnych adsorbentów węglowych, które z powodzeniem mogą być wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń zarówno z fazy ciekłej jak i gazowej [13].

4. Podstawy ekstrakcji nadkrytycznej

Ciecz lub gaz osiągają stan nadkrytyczny, gdy znajdują się w warunkach powyżej warunków punktu krytycznego, a więc mają temperaturę wyższą od temperatury krytycznej i są pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia krytycznego. Powyżej punktu krytycznego zanika granica faz: ciecz-para. Utworzona faza posiada właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami cieczy i gazu. Nadkrytyczne płyny charakteryzują się dużą gęstością zbliżoną do cieczy, lepkością zbliżoną do gazów, a także wysoką dyfuzyjnością. Właściwości fizykochemiczne płynów można łatwo zmieniać poprzez zmianę temperatury i ciśnienia [13].

Rozpuszczalność w płynie nadkrytycznym zależy od temperatury i gęstości cieczy. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie zdolność rozpuszczania płynu w ekstrakcji nadkrytycznej. Najczęściej stosowanym płynem nadkrytycznym jest ditlenek węgla. Ditlenek węgla jest niepolarny, nietoksyczny, niepalny, charakteryzuje się małą lepkością i wysoką dyfuzyjnością. Ponadto jest bardzo lotny, dzięki czemu łatwo można go usunąć po zakończeniu procesu ekstrakcji [14].

W procesie ekstrakcji nadkrytycznej surowiec jest wprowadzany do ekstraktora ciśnieniowego. Płyn w stanie nadkrytycznym przepuszcza się przez surowiec, co prowadzi do wydobycia składnika ekstrahowanego. Proces rozdziału roztworu i rozpuszczalnika zachodzi w rozdzielaczu w wyniku zmiany temperatury lub ciśnienia mieszaniny. W rozdzielaczu rozpuszczalnik przechodzi w stan gazowy. W przypadku zmiany temperatury mieszaniny jest chłodzona do temperatury, w której dany składnik jest najslabiej rozpuszczalny. Proces chłodzenia odbywa się w wymienniku ciepła. Następuje wówczas wytrącenie składnika i wydzielenie go do rozdzielacza. Analogicznie doprowadza się do wytrącenia składnika wskutek zmiany ciśnienia.

Niezależnie od zmiany temperatury lub ciśnienia rozpuszczalnik jest regenerowany i po osiągnięciu krytycznych wartości temperatury i ciśnienia jest gotowy do ponownego wykorzystania w procesie ekstrakcji, natomiast wytrącony składnik jest usuwany z rozdzielacza [14].

Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym ma wiele zalet do których należy zaliczyć [14]:

- dostępność i nietoksyczność rozpuszczalników,
- możliwość całkowitego wydzielania rozpuszczalnika z ekstraktu,
- recyrkulacja rozpuszczalnika,
- skrócenie czasu ekstrakcji,
- stosowanie niskich temperatur,
- wysoka czystość uzyskiwanego ekstraktu,
- wysoka selektywność procesu.

Z kolei jako wadę ekstrakcji nadkrytycznej można na pewno wymienić stosowanie drogiej wysokociśnieniowej aparatury.

5. Otrzymywanie węgla aktywnych

Preparatyka węgla aktywnych obejmuje dwa etapy: proces karbonizacji oraz aktywacji. Dzięki tym procesom wszystkie materiały zawierające węgiel w połączeniach organicznych mogą być przetworzone w węgiel aktywny. W zależności od użytego materiału wyjściowego oraz warunków prowadzonych procesów, otrzymywany jest produkt końcowy o różnych właściwościach fizykochemicznych.

5.1. Proces karbonizacji

Celem procesu karbonizacji jest wzbogacenie materiału wyjściowego w węgiel pierwiastkowy, jego uporządkowanie, a także wytworzenie tzw. pierwotnej struktury porowatej. Proces karbonizacji ma istotny wpływ na właściwości produktu końcowego. Staranny dobór parametrów pirolizy jest ważny, gdyż pozwala na uzyskanie odpowiedniej jakości węgla aktywnych [15].

Karbonizacja polega na rozkładzie termicznym materiału organicznego w atmosferze gazu obojętnego.

We wczesnym etapie procesu (300-350°C) najmniej trwałe wiązania chemiczne ulegają rozerwaniu i powstają wolne rodniki. Część powstałych rodników łączy się z obecnym w układzie wodorem ulegając stabilizacji. W konsekwencji następuje ubytek części lotnych w postaci wody, dwutlenku węgla, metanu, metanolu oraz przegrupowanie atomów węgla w stabilną formę sześciocząłowego pierścienia z ograniczonym stopniem płaskości. Pozwala to na utworzenie wiązań między makromolekułami, wpływając tym samym na mikroporowatość materiału. Po przekroczeniu 500°C w wyniku rozkładu materiału wyjściowego większość pierwiastków niewęglowych jest usuwana w postaci lotnych produktów gazowych. Następuje wzrost uwęglenia i aromatyzacja struktury. Powyżej 700°C dochodzi do polikondensacji sześciocząłowych pierścieni oraz wytworzenia wiązań poprzecznych, które zapewniają uporządkowanie warstw aromatycznych. Uporządkowanie to jest nieregularne co prowadzi do powstania wolnych przestrzeni pomiędzy warstwami, które wypełniają się substancją smolistą, produktami rozkładu lub są blokowane przez nieuporządkowany węgiel.

Proces karbonizacji jest niezwykle istotnym etapem w otrzymywaniu węgla aktywnych, składającym się z reakcji prowadzących do eliminacji produktów lotnych i wytworzenia *pierwotnej struktury porowatej*.

Struktura karbonizatu jest słabo rozwinięta, dlatego przeprowadza się proces aktywacji poprzez obróbkę gazami utleniającymi, przede wszystkim parą wodną, dwutlenkiem węgla i tlenem, w efekcie czego tworzy się węgiel aktywny [15].

5.2. Proces aktywacji

Otrzymany karbonizat może być aktywowany na podstawie jednego z dwóch mechanizmów: aktywacji fizycznej lub chemicznej. Pierwszy sposób polega na poprawieniu struktury porowatej karbonizatu w podwyższonej temperaturze poprzez obróbkę gazami utleniającymi: dwutlenkiem węgla, parą wodną lub tlenem. Aktywacja chemiczna opiera się natomiast na zaimpregnowaniu lub wymieszaniu prekursora z czynnikiem aktywującym, który następnie poddawany jest wygrzewaniu w wysokich temperaturach, w atmosferze gazu obojętnego.

Metody te różnią się od siebie, niemniej każdy proces prowadzi do otrzymania materiałów węglowych o określonych właściwościach powierzchniowych czy strukturalnych.

5.2.1. Aktywacja fizyczna

Aktywacja fizyczna obejmuje dwa etapy:

- I *karbonizację* – czyli obróbkę termiczną surowca w temperaturze 500-800°C, podczas której następuje ubytek części lotnych, wzbogacenie materiału wyjściowego w węgiel pierwiastkowy oraz wytworzenie pierwotnej struktury porowatej.
- II *aktywację* – czyli zgazowanie otrzymanego w procesie karbonizacji materiału węglowego za pomocą czynników utleniających, którymi mogą być:
 - para wodna,
 - dwutlenek węgla,
 - tlen,
 - kombinacja wyżej wymienionych gazów.

Powyższe etapy mogą zachodzić równocześnie, mówimy wówczas o aktywacji bezpośredniej. Aktywacja bezpośrednia jest to proces przebiegający w niższej temperaturze, a niżeli aktywacja fizyczna. Jej produkt końcowy charakteryzuje się mniej rozwiniętą powierzchnią właściwą, mniejszą objętością porów, w porównaniu z materiałem otrzymanym w procesie aktywacji fizycznej. Nie jest to jednak regułą. Produkt finalny determinowany jest nie tylko samym procesem aktywacji i odpowiednim doбором jego parametrów, ale także rodzajem materiału wyjściowego i obecnością zanieczyszczeń w prekursorze [15].

W procesie aktywacji fizycznej utleniacz reaguje z produktem karbonizacji powodując utratę pewnej części struktury węglowej w postaci tlenku i dwutlenku węgla. W rezultacie, gazyfikacja karbonizatu prowadzi do odblokowania porów i rozwoju mikroporowości. Aktywacja fizyczna przebiega najczęściej w temperaturze 700-900°C. Temperatura aktywacji determinuje intensywność procesu utleniania.

Produkt o równomiernym rozkładzie porów jest otrzymywany wtedy, gdy gazyfikacja czynnikiem utleniającym odbywa się w niższych temperaturach. Wówczas szybkość reakcji węgla z utleniaczem jest mała i limituje szybkość sumarycznego procesu. W wysokich temperaturach szybkość procesu utleniania jest znacznie wyższa, co powoduje znaczne straty materiału (tzw. wypał), a struktura porowata nie zostaje rozwinięta. Szybkość procesu utleniania zależy od reaktywności materiału wyjściowego i rodzaju utleniacza. Im reaktywniejszy substrat tym niższa optymalna temperatura procesu. Spośród utleniaczy najbardziej reaktywny jest tlen, a najmniej dwutlenek węgla [15].

Główną zaletą aktywacji fizycznej jest niski koszt, jak również uniknięcie zanieczyszczeń, które mogą wpływać na właściwości chemiczne otrzymywanych węgla aktywnych. Produkt końcowy aktywacji fizycznej charakteryzuje się na ogół niską mikroporowatością, małą wytrzymałością mechaniczną oraz powierzchnią właściwą poniżej 2000 m²/g [15].

5.2.2. Aktywacja chemiczna

Aktywacja chemiczna jest drugim sposobem otrzymywania węgla aktywnych. Jest to proces zwykle jednoetapowy, który polega na zaimpregnowaniu lub wymieszaniu prekursora z czynnikiem aktywującym, który poddawany jest następnie obróbce termicznej w atmosferze gazu obojętnego.

Czynnikami aktywującymi najczęściej stosowanymi w przemyśle są: kwas fosforowy(V) [16], wodorotlenek potasu [17], chlorek cynku [18]. Natomiast do skutecznych aktywatorów stosowanych na skalę laboratoryjną zalicza się: K₂CO₃ [19], NaOH [20], H₂SO₄ [21], AlCl₃ [22], FeCl₃ [23], CuCl₂ [24], NH₄Cl [24].

Aktywacja chemiczna powala na:

- pominięcie etapu karbonizacji,
- uzyskanie węgla aktywnego z dużą wydajnością,
- niższą temperaturę procesu,
- otrzymanie węgla aktywnego o dużej powierzchni właściwej, dobrze rozwiniętej strukturze porowatej i niskiej zawartości popiołu,
- krótszy czas aktywacji,
- uzyskanie węgla aktywnego o dużym udziale mezoporów.

Wadą aktywacji chemicznej jest wysoki koszt procesu. Spowodowane jest to użyciem drogich i korozyjnych czynników aktywujących. Dodatkowo po zakończeniu termicznego etapu konieczne jest oddzielenie stałych reagentów, a także produktów ich rozkładu od materiału porowatego poprzez przemywanie. Brak tego procesu skutkuje otrzymaniem węgla aktywnego nie wykazującego zdolności sorpcyjnych [3].

6. Proces adsorpcji

Adsorpcja jest wynikiem nienasyconych i nierównoważonych sił molekularnych, obecnych na powierzchni ciała stałego. Gdy powierzchnia ciała stałego pozostaje w kontakcie z cieczą lub gazem, zachodzą wzajemne oddziaływania między polami sił powierzchni i cieczy lub gazu. Powierzchnia ciała stałego dąży do wyrównania sił poprzez przyciąganie i zatrzymywanie na niej cząsteczek, atomów lub jonów gazu lub cieczy. W konsekwencji większe jest stężenie gazu lub cieczy w okolicy powierzchni ciała stałego niż w pozostałej masie. Proces w wyniku którego powstaje nadmiar jednego z tych składników przy powierzchni, nazywany jest adsorpcją [1].

Adsorpcja obejmuje dwa typy sił:

- siły fizyczne – siły polaryzacji, siły dyspersyjne lub oddziaływania odpychające krótszego zasięgu,
- siły chemiczne – siły walencyjne obecne w wyniku redystrybucji elektronów między powierzchnią ciała stałego i adsorbowanymi atomami.

W zależności od natury zaangażowanych sił wyróżnia się:

- adsorpcję fizyczną – fizysorpcję w której adsorbat jest związany z powierzchnią adsorbentu przez słabe siły van der Waalsa, podobne do sił molekularnych kohezji, pojawiających się w związku z kondensacją par,
- adsorpcję chemiczną – chemisorpcję polegającą na wymianie lub uwspólnieniu elektronów między cząsteczkami adsorbentu, a powierzchnią adsorbentu w wyniku której zachodzi reakcja chemiczna [1].

6.1. Adsorpcja na węglu aktywnym

Węgłe aktywne cechują się wyjątkową powierzchnią, a ich struktura porowata określa zdolność adsorpcyjną oraz chemiczną, która wpływa na oddziaływanie z adsorbatami polarnymi i niepolarnymi. Powierzchnia węgla posiada również centra aktywne w postaci krawędzi, dyslokacji i nieciągłości. Te wszystkie cechy powierzchni decydują o reakcjach chemicznych z atomami i cząsteczkami. Adsorpcyjne zachowanie się węgla aktywnego nie powinno być interpretowane jedynie na podstawie ich powierzchni właściwej i rozkładu wielkości porów. Węgłe charakteryzujące się jednakowym rozmiarem powierzchni, ale otrzymywane różnymi sposobami lub poddawane odmiennemu działaniu podczas aktywacji wykazują różne właściwości adsorpcyjne. Dlatego, określenie prawidłowego modelu adsorpcji na węglu aktywnym o złożonej strukturze chemicznej jest trudne. Należy brać pod uwagę zarówno strukturę chemiczną i porowatą węgla, jak również rodzaj i stężenie powierzchniowych grup funkcyjnych, wielkość powierzchni właściwej, rozkład porów oraz fizyczną i chemiczną charakterystykę adsorbentu. Ponadto w przypadku adsorpcji z roztworów należy wziąć pod uwagę stężenie roztworu i jego pH [1].

7. Zastosowanie węgla aktywnego

Światowa produkcja węgla aktywnego jest bardzo duża. Najwięcej węgla produkuje się i wykorzystuje w USA i Japonii. W Polsce węgiel aktywny produkowany jest przez Gryfskand Sp. z o.o. w Hajnówce oraz w Zakładzie Carbon w Raciborzu. Gryfskand produkuje węgle aktywne, które wykorzystywane są m.in. do adsorpcji par substancji organicznych czy oczyszczania gazów przemysłowych. W Zakładzie Carbon produkowane są węgle ziarniste i pyłowe głównie do adsorpcji fazy ciekłej [23].

Węgłe aktywne są powszechnie stosowane w procesach oczyszczania i rozdzielania w fazie gazowej lub ciekłej.

Adsorpcja z fazy gazowej wykorzystywana jest do usuwania dwutlenku węgla z gazów odlotowych, a także składników o właściwościach toksycznych, które zawierają w swojej budowie siarkę, a więc dwutlenku siarki, dwusiarczku węgla czy siarkowodoru.

Węgłe aktywne stosowane są również jako czynniki redukujące, katalizatory, czy adsorbenty w procesach usuwania tlenków azotu (NO , N_2O , NO_2), stanowiących zanieczyszczenia gazów odlotowych.

Materiały węglowe stosuje się do odzyskiwania rozpuszczalników organicznych (toluen, ksylen, alkohole, aceton) z gazów odlotowych i produkcyjnych. Pozwala to na ponowne wykorzystanie tych rozpuszczalników w procesach produkcyjnych i usuwanie szkodliwych dla środowiska związków organicznych [25].

Lotne związki organiczne należą do najczęstszych zanieczyszczeń powietrza emitowanych z przemysłu chemicznego oraz petrochemicznego. Z punktu widzenia ochrony środowiska konieczne jest usuwanie i kontrola emitowanych związków w celu ochrony klimatu, wzrostu roślin, zdrowia zwierząt i ludzi. Jedną z ekonomicznych i ekologicznych metod usuwania lotnych związków organicznych jest ich adsorpcja na węglach aktywnych [26,27].

Magazynowanie substancji i energii z wykorzystaniem stałych adsorbentów stanowi kolejny kierunek badawczy w technologii adsorpcyjnej. Względny ekonomiczny i ekologiczny powodują konieczność poszukiwania metod magazynowania paliw gazowych, takich jak gaz ziemny czy wodór. Szczególnie efektywnymi adsorbentami pod tym względem są węgle aktywne o silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej, pozwalające na zwiększenie gęstości magazynowej paliw, obniżając przy tym koszty sprężenia gazu [28].

Węgły aktywne są też podstawowymi adsorbentami stosowanymi w oczyszczaniu ścieków przemysłowych, gdyż pozwalają na usuwanie mikrozanieczyszczeń takich jak: pestycydy, detergenty, barwniki, metale ciężkie, fenole i ich pochodne.

Dużą zaletą węgli aktywnych jest to, iż zużyte adsorbenty mogą być poddawane regeneracji chemicznej i ponownie użyte jako sorbenty zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych [1,2].

8. Część doświadczalna

W pracy jako surowiec wyjściowy do otrzymywania adsorbentów węglowych użyta została pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ szyszek chmielowych (CH). Prekursor poddano procesom karbonizacji, a następnie aktywacji.

8.1. Karbonizacja

Proces karbonizacji (K) prowadzono w reaktorze rurowym, ogrzewanym za pomocą pieca oporowego z programatorem, w atmosferze gazu obojętnego – azotu. Przepływ azotu wynosił 170 ml/min.

Szyszki chmielu karbonizowane były w dwóch temperaturach – 500°C (5) i 700°C (7). Czas termostatowania wynosił 60 minut dla każdego karbonizatu.

Naważkę szyszek chmielu (ok. 10g) umieszczono w niklowej łódeczce, którą wprowadzono do strefy początkowej reaktora rurowego. Reaktor zamykano z obu stron króćcami, umożliwiając tym samym doprowadzenie azotu, a także odprowadzenie z reaktora lotnych produktów karbonizacji.

Następnie łódeczkę wprowadzono za pomocą metalowego popychacza do strefy reakcyjnej reaktora rurowego i po zaprogramowaniu pieca rozpoczęto ogrzewanie próbki. Szyszki chmielu ogrzewano od temperatury pokojowej do końcowej temperatury karbonizacji. Narost temperatury wynosił 10°C/min. Po osiągnięciu żądanej temperatury próbki termostatowano przez 60 minut. Po zakończeniu procesu próbkę chłodzono w przepływie azotu do osiągnięcia temperatury pokojowej. Otrzymane karbonizaty ważono i wyliczono wydajność procesu.

8.2. Aktywacja fizyczna

Otrzymane karbonizaty zostały poddane procesowi aktywacji fizycznej (AF) za pomocą dwutlenku węgla. Proces prowadzono z wykorzystaniem tego samego pieca rurowego co podczas karbonizacji. Temperatura aktywacji wynosiła 700°C, a czas termostataowania 60 minut. Przepływ dwutlenku węgla wynosił 250 ml/min.

Łódeczkę z dokładnie odważoną ilością karbonizatu wprowadzono do pieca rurowego ogrzanego do temperatury aktywacji 700°C. Następnie łódeczkę przesuwano za pomocą metalowego popychacza do strefy grzania reaktora rurowego. Próbkę termostatowano przez 60 minut w przepływie CO₂. Po upływie tego czasu łódeczkę wyciągano do początkowej strefy pieca i chłodzono przez ok. 20 minut do temperatury pokojowej.

8.3. Aktywacja bezpośrednia

Prekursor poddano procesowi aktywacji bezpośredniej (AB) za pomocą dwutlenku węgla. Proces prowadzono w tym samym piecu rurowym co proces karbonizacji. Materiał wyjściowy aktywowano w temperaturze 750°C (75) stosując czas termostataowania 60 minut. Przepływ dwutlenku węgla wynosił 250 ml/min.

Łódeczkę z odważoną ilością szyszek chmielu umieszczono w piecu rurowym ogrzanym do odpowiedniej temperatury aktywacji. Następnie przesuwano za pomocą metalowego popychacza do strefy reakcyjnej reaktora rurowego. Próbkę termostatowano przez 60 minut w przepływie CO₂. Po tym czasie łódeczkę wyciągano do początkowej strefy pieca i chłodzono przez około 20 minut do temperatury pokojowej.

8.4. Badania teksturalne

Powierzchnia właściwa węgla aktywnych została wyznaczona metodą BET za pomocą analizatora Autosorb iQ, firmy Quantachrome. Adsorpcja azotu, którego pole powierzchni siadania wynosiło $\omega = 0,162 \text{ nm}^2$, była prowadzona w temperaturze -196°C , w zakresie ciśnienia p/p_0 wynoszącym 0,005-0,35. Obliczenia oparto na gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej izoterm.

Powierzchnię właściwą obliczono według wzoru:

$$M = N_A \cdot \omega \cdot V_m \cdot 10^{-18}$$

N_A - stała Avogadra [mol^{-1}],

ω - pole powierzchni siadania azotu [nm^2],

V_m - objętość monowarstwy adsorbentu,

M - powierzchnia właściwa [m^2/g].

8.5. Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne

Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne o charakterze kwasowym i zasadowym oznaczono dla prekursora, a także otrzymanych karbonizatów i węgla aktywnych. Ugrupowania powierzchniowe o charakterze kwasowym/zasadowym zobojętniono odpowiednio 0,1 M roztworem wodorotlenku sodu/ kwasu solnego. Nadmiar użytych odczynników odmiareczkowano 0,1 M roztworem odpowiednio kwasu solnego lub wodorotlenku sodu

w obecności oranżu metylowego jako wskaźnika. Analiza polegała na odważeniu 0,25 g próbki i dodaniu odpowiednio 25 ml 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu/kwasu solnego, po czym próbki wytrząsano przez 24 godziny na wytrząsarce. Po upływie tego czasu roztwór przesączono, z przesącza pobierano dwie próbki o objętości 10 ml, a następnie miareczkowano je w obecności oranżu metylenowego do zmiany zabarwienia. Przed każdym pomiarem wykonano ślepią próbkę.

Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym obliczono według wzoru:

$$A_x = \frac{(V_{sl} - V_x) \cdot n_{HCl} \cdot 2,5}{N_x}$$

- A_x – całkowita ilość grup tlenowych o charakterze kwasowym zobojętniona przez 0,1 M NaOH [mmol/g],
- V_{sl} – objętość 0,1 M roztworu HCl zużyta na zmiareczkowanie 10 ml roztworu ślepej próby (V_{sl}) [ml],
- V_x – objętość 0,1 M roztworu HCl zużyta na zmiareczkowanie 10 ml roztworu znad próbki (V_x) [ml],
- n_{HCl} – stężenie roztworu HCl [mmol/ml],
- N_x – masa próbki [g].

Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze zasadowym obliczono według wzoru:

$$A_x = \frac{(V_{sl} - V_x) \cdot n_{NaOH} \cdot 2,5}{N_x}$$

- A_x – całkowita ilość grup tlenowych o charakterze zasadowym zobojętniona przez 0,1 M HCl [mmol/g],
- V_{sl} – objętość 0,1 M roztworu NaOH zużyta na zmiareczkowanie 10 ml roztworu ślepej próby (V_{sl}) [ml],
- V_x – objętość 0,1 M roztworu NaOH zużyta na zmiareczkowanie 10 ml roztworu znad próbki (V_x) [ml],
- n_{NaOH} – stężenie roztworu NaOH [mmol/ml],
- N_x – masa próbki [g].

8.6 Pomiar pH

Pomiar pH wykonano zarówno dla prekursora, jak i karbonizatów oraz węgli aktywnych. Badanie wykonano przy użyciu pH-metru firmy Elmetron model CP – 401. Naważkę materiałów węglowych o masie 0,2 g umieszczono we fiolkach, następnie dodawano 10 ml wody destylowanej i mieszano przez noc na mieszadle magnetycznym, aż do uzyskania stanu równowagi.

8.7. Adsorpcja tlenu azotu (IV)

Otrzymane karbonizaty i węgle aktywne poddano ocenie zdolności sorpcyjnych wobec tlenu azotu (IV). Pomiar przeprowadzono za pomocą sensora elektrochemicznego do monitorowania stężenia gazów firmy QREA PLUS model PGM-2000. Badano stężenie tlenu azotu(IV) oraz tlenu azotu(II) (powstałego w wyniku redukcji NO_2). Proces prowadzono zarówno w warunkach suchych jak i wilgotnych (70% wilgoci). Przez złożo o objętość 3 ml umieszczone w szklanym reaktorze, przepuszczano mieszaninę powietrza i tlenu azotu(IV), zmieszanych ze sobą w takich proporcjach, aby stężenie NO_2 wynosiło 1000 ppm. Przepływ NO_2 wynosił 90 ml/min., natomiast powietrza 360 ml/min. Podczas pomiaru rejestrowano w czasie rzeczywistym poszczególne ppm NO_2 i powstającego NO. Pomiar stężenia NO_2 prowadzono do wartości 20 ppm, a NO do 200 ppm. Po zakończeniu procesu adsorpcji rejestrowano także szybkość desorpcji NO_2 z badanego złoża. Pojemność adsorpcyjną NO_2 dla badanej próbki obliczano na podstawie wzoru:

$$Q_b = Q_a + \left\{ \frac{\left[\left(1000 - \left(\frac{C_b + C_a}{2} \right) \right) \cdot (t_b - t_a) \cdot F_{tot} \cdot M_{w_{\text{NO}_2}} \right] \cdot 273}{10^6 \cdot w_t \cdot 22,4 \cdot 273 \cdot T_c} \right\}$$

- Q_a – pojemność adsorpcyjna po czasie t_a [mg/g],
- Q_b – pojemność adsorpcyjna po czasie t_b [mg/g],
- C_a – odczytane stężenie po czasie t_a [ppm],
- C_b – odczytane stężenie po czasie t_b [ppm],
- F_{tot} – całkowite natężenie przepływu mieszaniny gazów [ml/min],
- $M_{w_{\text{NO}_2}}$ – masa molowa tlenu azotu (IV) [g/mol],
- w_t – naważka badanego złoża [g].
- T_c – temperatura [K].

9. Wyniki

9.1. Parametry teksturalne węgla aktywnych

Dla otrzymanych karbonizatów i węgla aktywnych wyznaczono powierzchnię właściwą, a także całkowitą objętość porów. Ponadto oznaczono powierzchnię i objętość mikroporów. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametry teksturalne karbonizatów i węgla aktywnych
Table 1. Textural parameters of the chars and activated carbons obtained

Próbka	Powierzchnia BET [m ² /g]		Objętość porów [cm ³ /g]		Vm/Vt	Wydajność procesu [%]
	całkowita	mikroporów	całkowita	mikroporów		
CHK5	2	-	0,004	0,003	0,75	35,7
CHK7	2	-	0,006	0,002	0,50	29,1
CHK5AF	2	-	0,007	0,001	0,14	44,3
CHK7AF	75	67	0,04	0,03	0,75	51,1
CHAB75	242	207	0,1	0,09	0,9	23,7

Wyniki badań teksturalnych wykazują, że otrzymane materiały węglowe charakteryzują się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą obejmującą przedział od 1,9 - 242 m²/g.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić że węgiel aktywny otrzymany przez aktywację bezpośrednią prekursora w temperaturze 750°C charakteryzuje się największą powierzchnią właściwą.

Brak rozwinięcia powierzchni właściwej dla otrzymanych karbonizatów jest najprawdopodobniej spowodowany zbyt wysoką temperaturą procesu, która mogła okazać się zbyt drastyczna dla zastosowanego prekursora. Podobnie wysoka temperatura procesu aktywacji (700°C) mogła przyczynić się do spalania znacznej części substancji organicznej, a w konsekwencji do nieznacznego rozwinięcia struktury porowatej próbki CHK7AF. Zaskakujący jest również fakt, iż aktywacja fizyczna karbonizatu CHK5 nie przyczyniła się do rozwinięcia powierzchni właściwej węgla CHK5AF. Ponadto węgiel CHK5AF charakteryzuje się największym udziałem mezoporów wynoszącym ponad 85%.

Obecnie prowadzone są badania nad odpowiednim doбором parametrów procesu karbonizacji i aktywacji, pozwalających na rozwój powierzchni właściwej węgla aktywnych otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji szyszek chmielu.

9.2. Właściwości kwasowo – zasadowe prekursora, karbonizatów i węgla aktywnych

Dla otrzymanych karbonizatów i węgla aktywnych określono właściwości kwasowo-zasadowe. W tym celu oznaczono zawartość powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym i zasadowym oraz zmierzono wartość pH. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wartość pH oraz zawartość powierzchniowych grup tlenowych (mmol/g) dla otrzymanych karbonizatów i węgla aktywnych

Table 2. pH and, acid – base properties (mmol/g) of the chars and activated carbons obtained

Próbka	pH	Grupy kwasowe	Grupy zasadowe	Sumaryczna zawartość grup tlenowych
CHK5	10,10	0,27	2,87	3,14
CHK7	10,82	0,58	3,52	4,10
CHK5AF	10,53	0,00	4,18	4,18
CHK7AF	9,94	1,63	5,67	7,30
CHAB75	9,80	0,00	4,63	4,63

Na podstawie danych przedstawionych w Tabeli 2 można stwierdzić, że uzyskane materiały węglowe różnią się między sobą zarówno rodzajem jak i ilością grup tlenowych, a także wartością pH.

Próbka otrzymana przez aktywację fizyczną karbonizatu otrzymanego w temperaturze 700°C (CHK7AF) charakteryzuje się najwyższą sumaryczną zawartością grup tlenowych (7,30 mmol/g). Z kolei najmniej ugrupowań tlenowych ma na swojej powierzchni karbonizat CHK5 (3,14 mmol/g).

Jak widać rodzaj i ilość powierzchniowych grup tlenowych zależy od sposobu aktywacji i temperatury karbonizacji. Z danych przedstawionych w Tabeli 2 wynika, iż wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji ilość ugrupowań tlenowych wzrasta. Na uwagę zasługuje również fakt, iż aktywacja bezpośrednia prekursora prowadzona w temperaturze 750°C prowadzi do otrzymania węgla aktywnego posiadającego na swojej powierzchni jedynie ugrupowania o charakterze zasadowym (4,63 mmol/g).

Jak wspomniano wcześniej otrzymane materiały węglowe różnią się także wartością pH. Pewien wpływ na wartość pH ma zarówno temperatura karbonizacji jak i sposób aktywacji. Analiza uzyskanych danych pozwala stwierdzić, że karbonizaty wykazują wyraźnie zasadowy charakter powierzchni, przy czym wyższą wartością pH charakteryzuje się próbka dla którego proces karbonizacji prowadzony był wyższej temperaturze, tj. 700°C. Metoda aktywacji także ma wpływ na wartość pH. Próbka otrzymana przez aktywację bezpośrednią prekursora (CHAB75) charakteryzuje się niższą wartością pH, niż węgle aktywne uzyskane przez aktywację fizyczną karbonizatów.

9.3. Zdolności sorpcyjne wobec tlenu azotu (IV)

Dla scharakteryzowania zdolności sorpcyjnych otrzymanych karbonizatów i węgla aktywnych przeprowadzono pomiar adsorpcji NO₂ w warunkach suchych i wilgotnych. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 3.

Niestety żaden z otrzymanych karbonizatów (CHK5, CHK7) nie wykazuje właściwości sorpcyjnych wobec NO₂ zarówno w warunkach suchych jak i wilgotnych. Brak zdolności sorpcyjnych dla tych próbek jest najprawdopodobniej spowodowany słabo rozwiniętą strukturą porowatą.

Tabela 3. Zdolności sorpcyjne karbonizatów i węgla aktywnych wobec NO_2 (mg/g_{ads})Table 3. NO_2 breakthrough capacities of the chars and activated carbons obtained (mg/g_{ads})

Próbka	Warunki suche	Warunki mokre
CHK5	0,0	0,0
CHK7	0,0	0,0
CHK5AF	38,7	46,9
CHK7AF	30,1	68,8
CHAB75	14,2	43,5

Otrzymane węgle aktywne wykazują zróżnicowane zdolności sorpcyjne wobec tlenu azotu (IV). Wpływ na uzyskiwane pojemności sorpcyjne mają takie parametry jak: metoda aktywacji, temperatura karbonizacji, a także warunki prowadzenia procesu adsorpcji.

Zdanych przedstawionych w Tabeli 3 wynika, że wszystkie sorbenty węglowe wykazują lepsze właściwości sorpcyjne podczas adsorpcji prowadzonej warunkach wilgotnych. Najlepsze zdolności sorpcyjne w warunkach suchych wykazuje próbka CHK5AF. Pojemność sorpcyjna dla tego węgla wynosi 38,7 mg/g. Z kolei największą efektywność usuwania NO_2 w warunkach mokrych wykazuje węgiel CHK7AF (68,8 mg/g).

Jak wynika z danych przedstawionych w Tabeli 3 również temperatura karbonizacji wpływa na zdolności sorpcyjne otrzymanych węgla aktywnych. W przypadku materiałów węglowych otrzymanych przez fizyczną aktywację, podwyższenie temperatury karbonizacji poprawia wyraźnie zdolności sorpcyjne węgla aktywnych w warunkach wilgotnych. Z kolei warunkach suchych obserwujemy odwrotną zależność. Wzrost temperatury karbonizacji skutkuje otrzymanie węgla aktywnych o mniejszej zdolności sorpcyjnej wobec NO_2 w warunkach suchych.

Wpływ na efektywność usuwania NO_2 ma również metoda aktywacji. Jak widać węgiel aktywny otrzymany przez aktywację bezpośrednią prekursora w temperaturze 750°C (CHAB75) wykazuje słabsze zdolności sorpcyjne zarówno w warunkach suchych jak i wilgotnych w porównaniu z węglami uzyskanymi przez aktywację fizyczną karbonizatów.

10. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań należy sformułować jeden podstawowy wniosek stwierdzający, iż pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej CO_2 szyszek chmielu jest tanim, łatwo dostępnym i bardzo obiecującym surowcem, z którego można otrzymać węgle aktywne o dobrych właściwościach sorpcyjnych z fazy gazowej. Należy jednak w pierwszej kolejności skierować badania na określenie najbardziej optymalnych warunków otrzymywania adsorbentów z tego typu prekursora.

Ponadto otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że otrzymane węgle aktywne różnią się między sobą ilością i rodzajem grup tlenowych. W przypadku wszystkich węgla aktywnych dominują ugrupowania o charakterze zasadowym.

Większość z otrzymanych węgla aktywnych charakteryzuje się dobrymi zdolnościami adsorpcyjnymi wobec tlenu azotu (IV). Proces adsorpcji zachodzi efektywniej w warunkach wilgotnych. Najlepsze zdolności sorpcyjne w warunkach suchych wykazuje wę-

giel CHK5AF, natomiast w warunkach wilgotnych węgiel CHK7AF. Natomiast najmniej efektywnym adsorbentem zarówno w warunkach suchych jak i wilgotnych okazał się węgiel otrzymany przez bezpośrednią aktywację prekursora.

Bibliografia

- 1) Bansal, R. Ch. and Goyal M. Adsorpcja na węglu aktywnym, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 2009
- 2) Thrower P.A. and Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon, New York, 1999
- 3) Jankowska H., Świątkowski A. i Chroma J. Węgiel aktywny, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 1985
- 4) Qadeer R. and Hanif J. Adsorption of dysprosium ions on activated charcoal from aqueous solutions, *Carbon*, 1995, 33, 25-220
- 5) Dias J.M., Alvin-Ferraz M.C.M., Almedia M.F., Rivera-Ultrilla J. and Sánchez Paolo P. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, 2007, 85, 833-846
- 6) Foo K.Y and Hameed B.H. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation, *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35, 3257-3261
- 7) Qing C., Ke-Chang X., Yong Y. and Wei-Ren B. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob, *Bioresource Technology*, 2006, 97, 110-115
- 8) Boonamnuayvitaya V., Sae-ung S. and Tanthapanichakoon W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde, *Separation and Purification Technology*, 2005, 42, 159-168
- 9) Nakagawa K., Mukai S.R., Suzuki T. and Tamon H. Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt, *Carbon*, 2003, 41, 823-831
- 10) Pietrzak R. i Bandosz T.J. Reactive adsorption of NO₂ at dry conditions on sewage sludge-derived materials, *Environmental Science Technology*, 2007, 41, 7516-7522
- 11) Hofman M. and Pietrzak R. Adsorbents obtained from waste tires from NO₂ removal under dry conditions at room temperature, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170, 202-208
- 12) Pietrzak R. Carboaceous Materials Obtained from Sewage Sludge for NO₂ Removal under Wet Conditions at Room Temperature, *Acta Physica Polonica*, 2010, 118(3), 487-492
- 13) Rój E., Dobrzyńska –Inger A., Grzęda K. i Kostrzewa D. Ekstrakcja nadkrytyczna surowców roślinnych, *Przemysł Chemiczny*, 2013, 92, 1358-1363
- 14) Janiszewska E. i Witrowa-Rajchert D. Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym, *Żywność. Nauka. Technologia Jakość*, 2005, 4, (45), 5-16
- 15) Nowicki P. i Wachowska H. Modyfikowane węgle aktywne-otrzymywanie oraz perspektywiczne kierunki ich wykorzystania, *Przemysł Chemiczny*, 2008, 62, (11-12), 999-1016

- 16) Budinova T., Ekinci E., Yardim F., Grimm A., Björnbohm E. Minkova V. and Goranova M. Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation, *Fuel Processing Technology* 2006, 87, 899-905
- 17) Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D. and Linares Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH, *Carbon*, 2001 39, 741-749
- 18) Qing C., Ke-Chang X., Yong-Kang L. and Wei-Ren B. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob, *Bioresource Technology* 2006, 97, 110-115
- 19) Lu Ch., Xu Su. And Liu Ch. The role of K_2CO_3 during the chemical activation of petroleum coke with KOH, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 87, 282-287
- 20) Tseng R. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147, 1020-1027
- 21) Kargoz S., Tay T., Ucar S. and Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulphuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 6214-6222
- 22) Huidobro A., Pastor A.C. and Rodríguez-Reinoso F. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon: Part IV. Chemical activation, *Carbon*, 2001, 39, 389-398
- 23) Sarbak Z. Węgle aktywne [w.] Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2000
- 24) Maciá-Agulló J.A., Moore B.C., Cazorla-Amorós D. and Linares-Solano A. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, *Carbon*, 2004, 42, 1367-1370
- 25) Bandosz T.J. Desulfurization on activated carbons, [w.] T.J. Bandosz, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Ltd, 2006
- 26) Khan F.I. and Ghoshal A.K. Removal of Volatile Organic Compound from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, 13, 527-545
- 27) Ghoshal A.K. and Manjare S.D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000, 13, 413-421
- 28) Czepirski L. i Kohel M. Zastosowanie węgla aktywnego w formie monolitu do adsorpcyjnego magazynowania metanu [w.] Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2004

[D-7] A. Bazan-Woźniak, P. Nowicki, R. Pietrzak

**Wykorzystanie odpadów po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ do otrzymywania
adsorbentów zanieczyszczeń ciekłych**

*Rozdział III.2 w monografii „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami”
praca zbiorowa pod redakcją Piotra Manczarskiego, Poznań-Gniezno, 2017,
291-308, ISBN 978-83-64959-49-3*

Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami

Integrated waste management

Praca zbiorowa pod redakcją
Piotra Manczarskiego

Poznań-Gniezno, Polska 2017 r.

Wydawca/Publisher:

Polskie Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych
Oddział Wielkopolski

Copyright by PZITS, Poznań 2017

No part of this book may be reproduced in any form by photostat,
microfilm or any others means without permission from the publisher

**Materiały do druku przygotował i zweryfikował:
Printing materials prepared and verified by:**

Piotr Manczarski, Sergiusz Zabawa

Recenzja książki/Book review

Zbigniew Bukowski, Marek Górski, Barbara Kozłowska,
Grzegorz Malina, Tadeusz Marcinkowski, Alina Matuszak-Flejszman,
Kazimierz Szymański

**Redaktorzy prowadzący serię/Series editor:
Inżynieria na rzecz ochrony środowiska:**

Jan F. Lemański, Sergiusz Zabawa

Redaktor techniczny/Technical editor:

Sergiusz Zabawa, Jakub Skrzypczak

Projekt okładki/Cover design:

Maciej Wieczorek

ISBN 978-83-64959-49-3

Skład/Typesetting:

Maciej Wieczorek

Druk/Print:

Zakład Poligraficzny Moś-Łuczak sp.j.
ul. Piwna 1, 61-065 Poznań

Aleksandra BAZAN-WOŹNIAK, Piotr NOWICKI, Robert PIETRZAK

UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

WYKORZYSTANIE ODPADÓW PO EKSTRAKCYJ NADKRYTYCZNEJ CO₂ DO OTRZYMYWANIA ADSORBENTÓW ZANIECZYSZCZEŃ CIEKŁYCH

THE USE OF RESIDUE AFTER SUPERCRITICAL EXTRACTION IN PREPARATION OF ADSORBENTS OF LIQUID POLLUTANTS

Activated carbons are porous materials that behave as powerful ad-sorbents because of their high surface area, adequate pore size distribution and variable characteristics of surface chemistry. Thanks to strongly developed porous structure, activated carbons show very good sorption properties, both from liquid and gas phase, that is why they have been applied in many areas of industry. Activated carbons can be produced from different precursors of organic origin including peat, wood and coals. Attractive precursors of activated carbons can be also the waste products left after extraction of plant raw materials with supercritical CO₂.

Therefore, the aim of this study was to check the usefulness of residue after supercritical extraction of camomile as precursor of low cost activated carbons as well as characterization their sorption properties toward organic and inorganic pollutants from liquid phase.

The starting material was residue after supercritical extraction of camomile in the form of powder with size range of 0,10-0,65 mm and moisture content in air-dry state of 4.9 %. At the beginning, the precursor was subjected to carbonization process. Then products of carbonization were next subjected to physical and chemical activation. The effect of different parameters of activation procedure on the porous structure development, acidic-basic character of the surface as well as the sorption properties of the materials prepared toward liquid pollutants were tested.

The results obtained in our study have shown that the residue after supercritical extraction of camomile can be used as precursor for production of effective carbonaceous adsorbents.

1. Wprowadzenie

Podstawowym surowcem o strategicznym znaczeniu dla społeczeństwa jest woda. Woda jest niezbędna do podtrzymywania wszystkich procesów biologicznych. Większość wody pitnej spożywanej przez społeczeństwo pochodzi z wód powierzchniowych [1]. Jednak postępująca industrializacja jest powodem ciągłego odprowadzania do rzek ogromnych ilości ścieków przemysłowych i komunalnych [2]. Przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny, tekstylny czy też papierniczy generują wiele różnego rodzaju związków organicznych i nieorganicznych zanieczyszczających wody powierzchniowe. Niestety większość z nich nie ulega biodegradacji, co więcej, niektóre mają toksyczny, a nawet mutagenny i kancerogenny wpływ na organizmy żywe [3-8]. Dlatego też związki te powinny być starannie neutralizowane. Jedną z metod umożliwiających rozwiązanie tego problemu jest zastosowanie sorbentów węglowych zdolnych do efektywnego adsorbowania cząsteczek z fazy cieplej [9-13].

Węgłe aktywne są adsorbentami charakteryzującymi się wysokim stopniem porowatości oraz silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą. Otrzymywane są poprzez karbonizację i aktywację materiałów węglowych pochodzenia organicznego, takich jak: torf, drewno, czy węgle kopalne o różnym stopniu uwęglenia [14-19].

Węgłe aktywne można otrzymać na drodze aktywacji fizycznej. Proces ten obejmuje dwa etapy: karbonizację prekursora, która polega na rozkładzie termicznym materiału organicznego w atmosferze gazu obojętnego (argonu, azotu). Następnie przeprowadza się proces aktywacji, który polega na częściowym zgazowaniu otrzymanego w procesie karbonizacji materiału węglowego za pomocą czynników utleniających, którymi mogą być: para wodna, dwutlenek węgla lub tlen. Niekiedy procesy karbonizacji i aktywacji zachodzą równocześnie, mówimy wówczas o tzw. aktywacji bezpośredniej.

Aktywacja chemiczna jest drugim sposobem otrzymywania węgla aktywnych. Jest to zazwyczaj proces jednoetapowy, polegający na zaimpregnowaniu lub wymieszaniu prekursora z czynnikiem aktywującym, a następnie poddaniu go obróbce termicznej w atmosferze gazu obojętnego. Czynnikiem aktywującym najczęściej stosowanymi w przemyśle są: kwas fosforowy(V), wodorotlenek potasu oraz chlorek cynku. Ponadto w warunkach laboratoryjnych stosuje się także: K_2CO_3 , NaOH, H_2SO_4 [22-25].

Sorbenty węglowe pozyskiwane są również z osadów ściekowych, zużytych opon czy żywic syntetycznych [20-23]. Szeroką grupę prekursorów wykorzystywanych do produkcji węgla aktywnych stanowią także surowce odpadowe. Grupy badawcze otrzymują sorbenty węglowe między innymi z łupin orzechów [26-28], skórek i pestek owoców [29-34] oraz z wielu innych porolniczych i poprodukcyjnych materiałów odpadowych [35-40]. Ze względu na zwiększone zapotrzebowanie na tego typu adsorbenty, związane przede wszystkim z dynamicznym rozwojem nowoczesnych gałęzi przemysłu oraz zaostrzonymi wymogami w zakresie ochrony środowiska, ciągle poszukuje się nowych surowców do ich wytwarzania. Godnym uwagi prekursorem może okazać się między innymi odpad po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych [41-44]. Zastosowanie tego typu materiałów pozwoli nie tylko na ich zagospodarowanie, ale może się przyczynić do znacznej redukcji kosztów wytwarzania sorbentów węglowych.

2. Ekstrakcja nadkrytyczna

Klasyczna ekstrakcja polega na wyodrębnieniu substancji czy też związków chemicznych poprzez rozpuszczenie ich w rozpuszczalniku, a następnie oddzielenie od pozostałych składników próbki. Postęp technologiczny przyczynił się do tego, iż klasyczne rozpuszczalniki zostały wyparte przez medium nieszkodliwe dla człowieka oraz środowiska naturalnego [45, 46], z kolei sam proces ekstrakcji prowadzi się w warunkach nadkrytycznych. Płynem w stanie nadkrytycznym jest medium znajdujące się w warunkach powyżej warunków punktu krytycznego, tzn. ma temperaturę wyższą od temperatury krytycznej i jest pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia krytycznego [47]. Jednym z najczęściej stosowanych płynów nadkrytycznych jest dwutlenek węgla posiadający wiele zalet, które stawiają go ponad klasycznymi rozpuszczalnikami. Przede wszystkim jest niepalny, nietoksyczny, ma małą lepkość oraz niską temperaturę krytyczną i niskie ciśnienie krytyczne. Ponadto charakteryzuje się wysoką dyfuzyjnością, co pozwala na pozyskanie praktycznie wszystkich pożądaných składników. Z kolei duża lotność dwutlenku węgla daje możliwość łatwego usunięcia go z ekstraktu [48,49].

Intensywny rozwój metod chromatograficznych oraz technik spektroskopowych przyczynił się do tego, iż chemia produktów naturalnych poczyniła ogromny postęp. Grupy badawcze na całym świecie zajmują się pozyskiwaniem naturalnych substancji wchodzących w skład roślin zielonych. Udowodniono, że niektóre związki są farmakologicznie aktywne i mogą być skuteczne w leczeniu chorób skóry czy raka płuc [50-53]. Efektywną i jednocześnie selektywną metodą umożliwiającą pozyskiwanie tego typu związków z surowców roślinnych jest ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym.

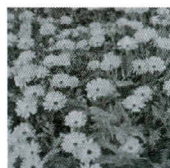
Surowce roślinne przetwarzane przy pomocy ekstrakcji nadkrytycznej to m.in.:



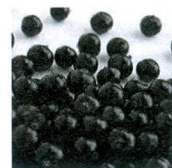
szyszki chmielu



rumianek



nagietek



czarna porzeczka

[54-57].

Dodatkowo, metoda ekstrakcji nadkrytycznym CO₂ zaliczana jest do tzw. „zielonych technologii”, co niewątpliwie wpływa korzystnie na wizerunek przedsiębiorstw, które ją wykorzystują. Proces ekstrakcji płynem nadkrytycznym stosowany jest m.in.: w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym czy też paliwowym [58-61]. Proces ten umożliwia bowiem wyekstrahowanie naturalnych barwników, aromatów, substancji smakowych, a także pozwala na odzyskanie olejków eterycznych oraz usuwanie lotnych związków z substratów [62-64].

3. Część doświadczalna

3.1 Cel pracy

Celem niniejszej pracy było otrzymanie serii węgli aktywnych na drodze aktywacji fizycznej i chemicznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku oraz określenie przydatności uzyskanych sorbentów węglowych pod kątem usuwania zanieczyszczeń ciekłych, zarówno organicznych (błękit metylenowy), jak i nieorganicznych (jod). Zbadano również wpływ metody aktywacji, temperatury procesu karbonizacji i aktywacji na właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne otrzymanych węgli aktywnych.

3.2 Wytwarzanie adsorbentów węglowych

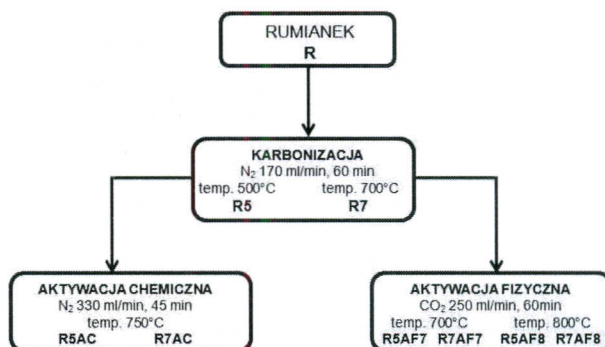
Jako prekursor do wytwarzania węgli aktywnych wykorzystano pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku w postaci proszku o wielkości uziarnienia od 0,10 mm do 0,65 mm oraz zawartości wilgoci w stanie powietrzno suchym 4,85 % wag.

Prekursor (R) poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w dwóch różnych wariantach temperaturowych tj. 500 (R5) i 700°C (R7). Proces prowadzono w kwarcowym reaktorze rurowym ogrzewanym za pomocą pieca oporowego, w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 170 ml/min. Materiał wyjściowy ogrzewano od temperatury pokojowej do końcowej temperatury procesu karbonizacji z szybkością 10°C/min. Po osiągnięciu temperatury końcowej karbonizacji próbki termostatowano przez okres 60 minut, a następnie chłodzono w przepływie gazu obojętnego.

Otrzymane karbonizaty aktywowano na drodze aktywacji fizycznej i chemicznej. Proces aktywacji fizycznej prowadzono w temperaturze 700 (AF7) i 800°C (AF8), w atmosferze CO₂, którego przepływ wynosił 250 ml/min, przez okres 60 minut. Aktywację chemiczną karbonizatów prowadzono za pomocą K₂CO₃ (stosunek wagowy karbonizat - węgiel potasu 1:2) w atmosferze azotu (przepływ 330 ml/min) w temperaturze 750°C (AC), przez okres 45 minut. Otrzymane węgle aktywne przemywano w pierwszej kolejności gorącym 5% roztworem HCl, a następnie gorącą wodą demineralizowaną, do momentu gdy pH przesączu było obojętne. Produkt suszono następnie w temperaturze 110°C do uzyskania stałej masy. Schemat modyfikacji prekursora przedstawiono na Rysunku 1.

3.3 Metodyka badań

Parametry teksturalne węgli aktywnych wyznaczono na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Pomiary przeprowadzono za pomocą analizatora Autosorb iQ firmy Quantachrome, w temperaturze -196°C. Powierzchnię (S_{BET}) węgli aktywnych określono wykorzystując teorię adsorpcji wielowarstwowej (Brunauer-Emmett-Teller). Całkowitą objętość porów (V_t) obliczano przy ciśnieniu względnym p/p₀ = 0,99. Średnią średnicę porów (D) wyznaczono z zależności $D = 4V_t/S_{BET}$. Objętość mikroporów i powierzchnię mikroporów obliczono metodą t-plot, polegającą na porównaniu eksperymentalnej izotermi adsorpcji na badanym materiale z adsorpcją teoretyczną, uzyskaną dla tych samych wartości ciśnienia adsorbentu.



Rys. 1. Schemat otrzymywania węgla aktywnych
Fig. 1. Scheme of activated carbons preparation

Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym została wyznaczona zgodnie z metodą Boehma [65]. Ugrupowania powierzchniowe o charakterze kwasowym/zasadowym zobojętniono odpowiednio 0,1 M roztworem wodorotlenku sodu/kwasu solnego. Nadmiar użytych odczynników odmiareczkowano 0,1 M roztworem odpowiednio kwasu solnego lub wodorotlenku sodu, w obecności oranżu metylenowego jako wskaźnika. Analiza polegała na odważeniu 0,25 g próbki i dodaniu odpowiednio 25 ml 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu/kwasu solnego, po czym próbki wytrząsano przez 24 godziny na wytrząsarce. Po upływie tego czasu roztwór przesączono, z przesączu pobierano dwie próbki o objętości 10 ml, a następnie miareczkowano je w obecności oranżu metylenowego do zmiany zabarwienia. Przed każdym pomiarem wykonano ślepą próbę.

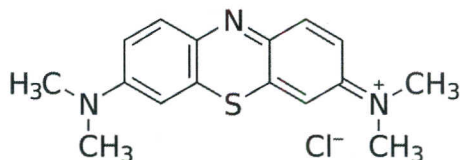
Pomiary pH przeprowadzono według następującej procedury: naważkę materiału o masie 0,20 g umieszczono w fiolkach, następnie dodawano 10 ml wody destylowanej i mieszano przez noc na mieszadło magnetycznym, aż do uzyskania stanu równowagi. Po tym czasie wykonywano pomiar pH zawiesiny. Pomiary wykonano przy użyciu pH-metru CP-401 (firmy Elmetron), wyposażonego w zespoloną elektrodę szklaną typu EPS-1.

Adsorpcję błękitu metylenowego (Rys. 2) badano według następującej procedury: serię naważek węgla aktywnego o masie 25 mg umieszczano w szklanych buteleczkach i zalewano 50 ml roztworu barwnika o różnym stężeniu. Następnie próbki mieszano na mieszadło magnetyczne przez 24 h. Po tym czasie próbki przesączono i wykonywano pomiary absorbancji za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru UV-Vis (Cary Bio 100, Varian), a następnie wyznaczano stężenia końcowe barwnika i obliczano zdolność sorpcyjną węgla. Absorbancję mierzono przy długości fali równej 665 nm.

Ilość barwnika zaadsorbowanego na węglach aktywnych obliczono według wzoru:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V$$

gdzie: q_e – ilość zaadsorbowanego barwnika [mg/g], C_0 – stężenie początkowe barwnika [mg/l], C_e – stężenie barwnika po adsorpcji [mg/l], V – objętość roztworu [l], m – masa węgla aktywnego [g].



Rys.2. Wzór błękitu metylenowego
Fig. 2. Methylene blue formula

W kolejnym etapie badań do analizy uzyskanych danych zastosowano dwa modele, mianowicie równanie Langmuira i Freundlicha.

Równanie Langmuira opisuje model adsorpcji prowadzącej do utworzenia na powierzchni adsorbentu monomolekularnej warstwy cząsteczek adsorbentu. Według modelu Langmuira powierzchnia adsorbentu ma ściśle określoną liczbę miejsc aktywnych (jednorodnych energetycznie centrów aktywnych), z których każde może zaadsorbować tylko jedną cząsteczkę adsorbentu (np. barwnika). Wiązanie się cząsteczki adsorbentu z adsorbentem może mieć charakter fizyczny lub chemiczny.

Równanie Langmuira ma postać:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

gdzie: C_e - stężenie barwnika w roztworze po adsorpcji [mg/l], q_e - ilość zaadsorbowanego barwnika [mg/g], K_L - stała Langmuira [l/mg], q_{\max} - pojemność adsorpcyjna monowarstwy [mg/g].

Dodatkowo dla równania Langmuira można wyznaczyć bezwymiarowy czynnik podziału R_L

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

Czynnik R_L określa intensywność procesu adsorpcji. Przyjmuje się, że proces adsorpcji przebiega korzystnie jeśli spełniony jest następujący warunek $0 < R_L < 1$. Gdy $R_L = 0$ adsorpcja ma charakter nieodwracalny, a gdy $R_L = 1$ liniowy, natomiast wartość R_L powyżej 1 oznacza niekorzystne warunki dla sorpcji danej substancji.

Równanie izotermi Freundlicha stosowane jest do opisu układów heterogenicznych, które scharakteryzować można za pomocą czynnika heterogeniczności - $1/n$. Logarymiczną postać równania Freundlicha można przedstawić za pomocą następującej zależności:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

gdzie: q_e - ilość zaadsorbowanego barwnika [mg/g], K_F - stała Freundlicha [l/g], $1/n$ - stała związana z powinowactwem adsorbentu do adsorbentu, C_e - stężenie barwnika w roztworze po adsorpcji [mg/l].

Oznaczanie wartości liczby jodowej dla otrzymanych węgla aktywnych wykonano zgodnie z Polską Normą PN-83/C-97555.04. Próbkę o rozdrobnieniu 0,09 mm suszono w suszarce do stałej masy. Następnie naważkę węgla aktywnego o masie 0,1 g umieszczono w płaskodennej kolbie ze szlifem i dodano 2 ml 5 % roztworu kwasu solnego, 10 ml roztworu jodu o stężeniu 0,2 mol/l. Mieszaninę wytrząsano na wytrząsarce przez 4 min. Po tym czasie zawartość kolby przesączono i przepłukano 25 ml wody demineralizowanej. Całą objętość roztworu miareczkowano 0,1 M roztworem tiosiarczanu sodu wobec skrobi jako wskaźnika. Przed każdą serią pomiarów wykonywano ślepe próby.

Liczbę adsorpcji jodu LJ obliczono według wzoru:

$$L_J = \frac{(V_s - V) \times C \times 126,92}{m}$$

gdzie: V_S - objętość roztworu tiosiarczanu sodu zużyta do zmiareczkowania ślepej próby [ml], V - objętość roztworu tiosiarczanu sodu zużyta do zmiareczkowania próby właściwej [ml], C - stężenie tiosiarczanu sodu [mol/l], m - masa węgla aktywnego [g].

4. Wyniki

4.1 Parametry teksturalne węgla aktywnych

Na podstawie wyników przedstawionych w Tabeli 1 można stwierdzić, że aktywacja fizyczna i chemiczna karbonizatów nie pozwala na efektywne rozwinięcie powierzchni właściwej otrzymanych węgla aktywnych. Powierzchnia właściwa próbek uzyskanych na drodze aktywacji fizycznej mieści się w przedziale 9 – 104 m²/g, natomiast dla materiałów uzyskanych w wyniku aktywacji chemicznej obejmuje przedział 297 – 321 m²/g. Najsilniej rozwiniętą powierzchnią charakteryzuje się węgiel R7AC, którego SBET jako jedyna przekracza 300 m²/g.

W przypadku węgla aktywowanych za pomocą CO₂, wpływ na parametry teksturalne ma zarówno temperatura karbonizacji materiału wyjściowego, jak również temperatura aktywacji karbonizatów. Z danych zestawionych w Tabeli 1 wynika, że podwyższenie temperatury karbonizacji, przyczynia się do poprawy parametrów teksturalnych otrzymanych węgla. Znacznie większy wpływ na kształtowanie struktury porowatej ma jednak temperatura procesu aktywacji. Węgłe R5AF8 i R7AF8 charakteryzują się bowiem około 6-7 krotnie większą powierzchnią, niż analogiczne próbki uzyskane podczas aktywacji w temperaturze 700°C.

Niestety, węgle R5AC i R7AC otrzymane na drodze aktywacji chemicznej wykazują zdecydowanie mniej korzystne parametry teksturalne niż oczekiwano. Może to wynikać z faktu, iż struktura węglowa karbonizatów jest na tyle uporządkowana, że zastosowany czynnik aktywujący lub też stosunek wagowy karbonizat/węglan potasu (1:2) mogły okazać się niewystarczające do efektywnego rozwinięcia struktury porowatej. Dokładne wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga jednak dalszych badań.

Z danych przedstawionych w Tabeli 1 wynika również, że struktura porowata otrzymanych węgli aktywnych, składa się w przeważającej części z mezoporów, na co wskazują wysokie wartości średniej średnicy porów mieszczące się w przedziale od 3,41 do 19,39 nm. Największym ich udziałem charakteryzuje się węgiel R5AF7 dla którego mezopory stanowią 75 % wszystkich porów. Z kolei najbardziej mikroporowaty charakter tekstury wykazuje próbka R7AF8, w przypadku której mikropory stanowią 55 % całkowitej objętości porów.

Tab. 1. Parametry teksturalne węgli aktywnych
Tab. 1. Textural parameters of activated carbons

Próbka	Powierzchnia BET [m ² /g]		Objętość porów [cm ³ /g]		Udział mikroporów	Średnia średnica porów [nm]
	całkowita	mikroporów	całkowita	mikroporów		
R5AF7	9	7	0,04	0,01	0,25	19,39
R5AF8	64	52	0,06	0,03	0,50	3,71
R5AC	297	225	0,18	0,09	0,50	6,38
R7AF7	18	12	0,03	0,01	0,33	6,39
R7AF8	104	88	0,09	0,05	0,55	3,41
R7AC	321	227	0,19	0,10	0,53	4,98

4.2 Właściwości kwasowo-zasadowe prekursora oraz materiałów węglowych

Z danych przedstawionych w Tabeli 2 wynika, że badane próbki wykazują dość zróżnicowane właściwości kwasowozasadowe. Użyty do badań materiał wyjściowy, charakteryzuje się kwasowym charakterem powierzchni, o czym świadczy zdecydowanie wyższa (około 3-krotnie) zawartość grup kwasowych, niż zasadowych. Jak widać, proces karbonizacji powoduje istotne zmiany we właściwościach kwasowo-zasadowych prekursora. Na skutek karbonizacji dochodzi do całkowitego zaniku ugrupowań o charakterze kwasowym, któremu towarzyszą także zmiany udziału ugrupowań zasadowych, w efekcie czego pH karbonizatów jest zasadowe.

Aktywacja fizyczna obu karbonizatów skutkuje dalszym wzrostem zawartości grup o charakterze zasadowym. Ilość powierzchniowych grup tlenowych zależy w znacznym stopniu od temperatury aktywacji. Świadczy o tym fakt, że próbki aktywowane w temperaturze 800°C charakteryzują się wyższą zawartością grup zasadowych, niż analogiczne materiały węglowe uzyskane na drodze aktywacji w 700°C.

W przypadku aktywacji chemicznej karbonizatów charakter zmian jest nieco inny. Węgle R5AC i R7AC jako jedynie posiadają na swojej powierzchni ugrupowania o charakterze kwasowym. Co prawda więcej kwasowych grup funkcyjnych (2,17 mmol/g) posiada próbka R7AC, to jednak bardziej kwasowy charakter powierzchni (pH = 6,3) wykazuje węgiel otrzymany na drodze aktywacji chemicznej karbonizatu R5.

Tab. 2. Właściwości kwasowo-zasadowe prekursora oraz otrzymanych materiałów węglowych
 Tab. 2. Acidic-basic properties of the precursor and carbonaceous adsorbents obtained

Próbka	pH	Grupy kwasowe [mmol/g]	Grupy zasadowe [mmol/g]	Sumaryczna zawartość grup tlenowych [mmol/g]
R	5,1	5,11	1,86	6,97
R5	10,9	0,00	1,91	1,91
R5AF7	10,4	0,00	2,34	2,34
R5AF8	10,5	0,00	2,81	2,81
R5AC	6,3	1,67	0,81	2,48
R7	10,3	0,00	1,73	1,73
R7AF7	10,7	0,00	2,89	2,89
R7AF8	11,0	0,00	3,52	3,52
R7AC	6,9	2,17	1,43	3,60

4.3 Zdolności sorpcyjne węgla wobec błękitu metylenowego

Na podstawie danych przedstawionych w Tabeli 3 można stwierdzić, że otrzymane węgle aktywne charakteryzują się zróżnicowanymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec błękitu metylenowego. Wpływ na uzyskane wyniki ma zarówno metoda aktywacji, jak również temperatura procesów karbonizacji i aktywacji.

Badania sorpcyjne wykazały, iż najbardziej efektywnymi adsorbentami okazały się węgle otrzymane na drodze aktywacji chemicznej karbonizatów. Próbka R5AC jest w stanie zaadsorbować 163,96 mg barwnika, natomiast węgiel R7AC charakteryzuje się pojemnością sorpcyjną równą 164,97 mg/g_{ads}. Wynika to najprawdopodobniej z nieco lepiej rozwiniętej powierzchni właściwej i struktury porowatej tych węgli. Zdecydowanie mniej korzystne pojemności sorpcyjne wykazują węgle uzyskane na drodze aktywacji fizycznej obu karbonizatów. Ilość barwnika zaadsorbowanego na otrzymanych węglach aktywnych mieści się w przedziale od 48,75 do 59,70 mg/g. Najmniej efektywnym adsorbentem spośród otrzymanych węgli aktywnych okazał się węgiel R5AF7. Próbka ta charakteryzuje się ponad 3-krotnie niższą pojemnością sorpcyjną aniżeli węgiel R7AC. Jest to zapewne konsekwencją słabo rozwiniętej powierzchni właściwej ($S_{\text{BET}} = 9 \text{ m}^2/\text{g}$) i struktury porowatej ($V_{\text{cał}} = 0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$) tego węgla.

Na podstawie danych przedstawionych w Tabeli 3 można również stwierdzić, że zarówno wzrost temperatury karbonizacji, a w szczególności temperatury aktywacji wpływa korzystnie na zdolność usuwania błękitu metylenowego przez węgle R5AF7, R5AF8, R7AF7 i R7AF8, otrzymane w wyniku aktywacji fizycznej.

Tab. 3. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla błękitu metylenowego
 Tab. 3. Langmuir and Freundlich parameters of the adsorption isotherms of methylene blue

Próbka	q_e [mg/g]	Langmuir				Freundlich			
		q_{max} [mg/g]	K_L [mg/l]	R_L	R^2	K_F [l/mg]	n	$1/n$	R^2
R5AF7	48,75	48,78	0,382	0,21-0,08	0,9984	40,92	8,850	0,113	0,9559
R5AF8	56,76	58,14	0,296	0,21-0,07	0,9982	48,83	10,070	0,099	0,9922
R5AC	163,96	166,67	0,017	0,08-0,03	0,9839	103,68	3,894	0,257	0,9812
R7AF7	50,91	51,02	0,640	0,21-0,08	0,9995	45,93	12,361	0,081	0,7228
R7AF8	59,70	59,88	0,103	0,21-0,07	0,9892	44,46	5,274	0,190	0,9385
R7AC	164,97	166,68	0,012	0,08-0,02	0,9963	91,60	3,219	0,311	0,9729

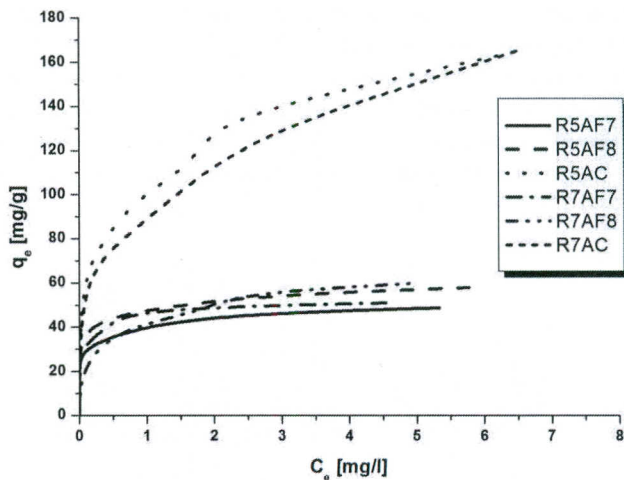
q_e – ilość zaadsorbowanego barwnika na 1 g węgla aktywnego (mg/g); q_{max} – maksymalna pojemność monowarstwy; K_L , R_L – stałe izoterm Langmuira; K_F , n – stałe izoterm Freundlicha; R^2 – współczynniki korelacji.

Rysunek 3 przedstawia równowagowe izoterm adsorpcji błękitu metylenowego na otrzymanych węglach aktywnych. Na podstawie przebiegu izoterm można stwierdzić, że ilość zaadsorbowanego barwnika znacznie zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworu. Jest to związane najprawdopodobniej z tym, że przy niskich stężeniach adsorpcja barwnika na powierzchni adsorbentu przebiega w sposób losowy. Natomiast przy wyższych stężeniach dochodzi do zapelnienia centrów aktywnych obecnych na powierzchni węgla aktywnych i całkowitego nasycenia powierzchni i/lub struktury porowatej adsorbenta.

Izoterm adsorpcji umożliwiają poznanie mechanizmu oddziaływań zachodzących pomiędzy cząsteczkami adsorbentu i adsorbentem. Jak wspomniano wcześniej, w niniejszej pracy do określenia mechanizmu adsorpcji zastosowano dwa modele, tj. Langmuira i Freundlicha. Parametry charakterystyczne dla obydwu z nich zestawiono w Tabeli 3, natomiast przebieg izoterm Langmuira i Freundlicha zamieszczono odpowiednio na Rysunkach 4 i 5. Analizując maksymalne pojemności sorpcyjne, można stwierdzić, że wyznaczone doświadczalnie wartości q_e dla wszystkich węgli były bardzo zbliżone do teoretycznie wyznaczonej wartości q_{max} . Najmniejszą różnicę zaobserwowano dla węgla R5AF7, otrzymanego w wyniku aktywacji CO_2 karbonizatu R5. Doświadczalnie wyznaczona pojemność adsorpcyjna tego węgla jest zaledwie o 0,03 mg niższa od wartości q_{max} .

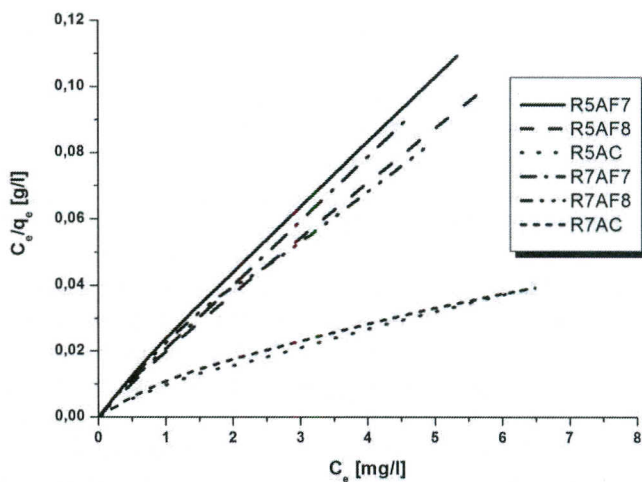
Ponadto, analizując wartości współczynnika korelacji R^2 można stwierdzić, że w przypadku wszystkich węgli aktywnych lepszym dopasowaniem okazał się model Langmuira. Dlatego też można przypuszczać, iż na powierzchni adsorbentów dochodzi do tworzenia się monowarstwy adsorpcyjnej [66].

Ważnym parametrem mówiącym o tym czy proces adsorpcji barwników organicznych przebiega w sposób korzystny jest bezwymiarowy czynnik podziału (R_L). Wyniki przedstawione w Tabeli 3 wskazują, iż dla wszystkich węgli aktywnych wartość R_L obejmuje przedział od 0 do 1 co wskazuje, że warunki procesu adsorpcji dla błękitu metylenowego były korzystne.



Rys. 3. Izotermy adsorpcji błękitu metylenowego

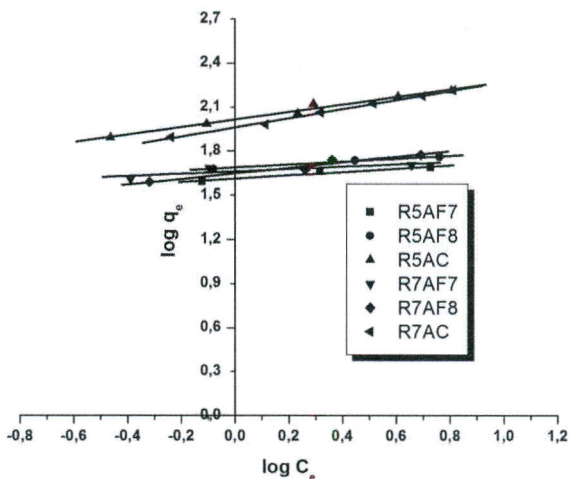
Fig. 3. Adsorption isotherms of methylene blue onto activated carbons



Rys. 4. Izotermy Langmuira

Fig. 4. Langmuir isotherm plots

Na podstawie parametru n wyznaczonego dla modelu Freundlicha można stwierdzić czy sorpcja ma charakter fizyczny $n > 1$, chemiczny $n < 1$ czy liniowy $n = 0$ [67-68]. Dla badanych węgli aktywnych wartość n obejmuje przedział 3,219 – 12,361, co może świadczyć, iż mamy do czynienia z adsorpcją fizyczną błękitu metylenowego na otrzymanych materiałach węglowych. Ponadto im wartość czynnika heterogeniczności $1/n$ jest bliższa zeru tym powinowactwo adsorbentu do adsorbentu jest większe. W przypadku naszych adsorbentów wartość ta mieści się w przedziale od 0,081 do 0,311, co wskazuje na dużą heterogeniczność ich powierzchni.



Rys. 5. Izotermy Freundlicha
Fig. 5. Freundlich isotherm plots

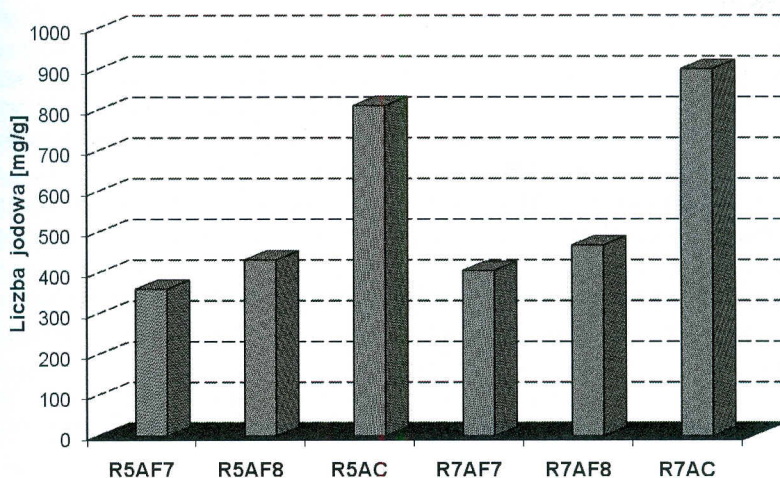
4.4 Zdolności sorpcyjne węgla wobec jodu

Analiza danych przedstawionych na Rysunku 6 pozwala stwierdzić, że otrzymane węgle aktywne obok zdolności do pochłaniania błękitu metylenowego wykazują także zdolność do usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że skuteczność usuwania jodu zależy od wariantu aktywacji, jak również temperatury karbonizacji i aktywacji.

Najbardziej efektywnym adsorbentem (podobnie jak w przypadku błękitu metylenowego) okazał się węgiel otrzymany na drodze aktywacji chemicznej karbonizatu R7. Pojemność sorpcyjna tego węgla wynosi 901 mg/g. Z kolei najmniej efektywnym adsorbentem okazał się węgiel R5AF7 (zaledwie 360 mg/g). Znacznie wyższe pojemności sorpcyjne węgli R5AC i R7AC w porównaniu z węglami aktywowanymi fizycznie, wynikają z ich lepiej rozwiniętej powierzchni właściwej oraz mikroporowatej struktury, która sprzyja sorpcji zanieczyszczeń o małych rozmiarach cząsteczek.

Z uzyskanych danych wynika również, że znacznie bardziej korzystne zdolności sorpcyjne wobec jodu (niezależnie od wariantu aktywacji) wykazują materiały poddane karbonizacji w wyższej temperaturze, tj. 700°C.

Podobny efekt w przypadku próbek aktywowanych za pomocą CO₂ wywołuje wzrost temperatury aktywacji z 700 do 800°C.



Rys. 6. Liczba jodowa węgli aktywnych
Fig. 6. Iodine number of the activated carbons

5. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku może być z powodzeniem wykorzystywana jako prekursor do otrzymywania adsorbentów węglowych, umożliwiających efektywne usuwanie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z fazy ciekłej. Z uzyskanych danych wynika, że znaczny wpływ na parametry teksturalne, właściwości kwasowo-zasadowe, a przede wszystkim zdolności sorpcyjne węgli aktywnych ma wariant aktywacji oraz warunki termiczne procesów karbonizacji i aktywacji zastosowane do ich wytwarzania. Najskuteczniejszym adsorbentem wobec badanych zanieczyszczeń okazał się węgiel R7AC, uzyskany na drodze aktywacji chemicznej karbonizatu uzyskanego w temperaturze 700°C. Wyznaczone parametry izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha wykazały, że dla wszystkich węgli aktywnych lepszym dopasowaniem okazał się model Langmuira, co świadczy o tworzeniu się monowarstwy adsorpcyjnej na ich powierzchni.

Uzyskane wyniki wskazują także, iż niezbędna jest dalsza optymalizacja procesu wytwarzania adsorbentów, obejmująca przede wszystkim dobór odpowiednich parametrów karbonizacji i aktywacji, a także samej metody aktywacji, umożliwiających uzyskiwanie węgli aktywnych o znacznie bardziej korzystnych parametrach teksturalnych, a tym samym o wyższych pojemnościach sorpcyjnych wobec zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.

Bibliografia

- [1] Benson, R., Conerly, O.D., Sander, W., Batt, A.L., Boone, J.S., Furlong, E.T., Glassmeyer, S.T., Kolpin, D.W., Mash, H.E., Schenck, K.M. and Simmons, J.E. Human health screening and public health significance of contaminants of emerging concern detected in public water supplies. *Science of the Total Environment*, 2017, 579, 1643-1648
- [2] Meneses, Y.E., Stratton, J. and Flores, R.A. Water reconditioning and reuse in the food processing industry: Current situation and challenges. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 61, 72-79
- [3] Nowicki, P., Kazmierczak-Razna, J. and Pietrzak, R. Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technology*, 2015, 269, 312-319
- [4] Yener, J., Kopac, T., Dogu, G. and Dogu, T. Dynamic analysis of sorption of methylene blue dye on granular and powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144, 400-406
- [5] Wiśniewska, M. The temperature effect on the adsorption mechanism of polyacrylamide on the silica surface and its stability. *Applied Surface Science*, 2012, 258, 3094-3101
- [6] Mehrorang, G. and Narges, M. Study of competitive adsorption of malachite green and sunset yellow dyes on cadmium hydroxide nanowires loaded on activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20, 1085-1096
- [7] Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Karaca, M. and Kiranşan, M. Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3, 2738-2749
- [8] Auta, M. and Hameed, B.H. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171, 502-509
- [9] Shariati-Rad, M., Irandoust, M., Amri, S., Feyzi, M. and Ja'fari, F. Removal, preconcentration and determination of methyl red in water samples using silica coated magnetic nanoparticles. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 2014, 1, 6-12
- [10] Ahmad, L., Loh, M.M. and Aziz, J.A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, 2007, 75, 263-272
- [11] Thue, P.S., Adebayo, M.E., Lima, E.C., Sieliechi, J.M., Machado, F.M., Dotto, G.L., Vaghetti, J.C.P. and Dias, S.L.P. Preparation, characterization and application of microwaveassisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 223, 1067-1080
- [12] Raji, C. and Anirudhan, T.S. Adsorption by sawdust carbon: Kinetic and equilibrium. *Indian Journal of Chemical Technology*, 1997, 4, 228-236
- [13] Haghseresh, F. and Lu, G. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coalreject-derived adsorbents. *Energy Fuels*, 1998, 12, 1100-1107
- [14] Benaddi, H., Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J., Rarzand, A.J., Legras, P. and Bequin, F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 2000, 38, 669-674
- [15] Nowicki, P., Skibiszewska, P. and Pietrzak, R. Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 248, 208-215

- [16] Tay, T., Uçar, S and Karagöz, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165, 481-485
- [17] Nowicki, P., Wachowska, H. and Pietrzak, R. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 18, 1088-1094
- [18] Pietrzak, R., Nowicki, P. and Wachowska, H. The influence of oxidation with nitric acid on the preparation and properties of active carbon enriched in nitrogen. *Applied Surface Science*, 2009, 255, 3586-3593
- [19] Carrott, S.P.J. and Ribeiro Carrott, M.M.L. Lignin from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 2301-2312
- [20] Daud, W.M.A.W., Ali, W.S.W. and Sulaiman M.Z. The effects of carbonization temperature on pore development in palmshell-based activated carbon. *Carbon*. 2000, 38, 1925-1932
- [21] Lua, A. and Guo, J. Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal. *Carbon*. 2000, 38, 1089-1097
- [22] Ling Tseng, R. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 147, 1020-1027
- [23] Foo, K.Y. and Hameed, B.H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*. 2012, 104, 679-686
- [24] Hofman, M. and Pietrzak, R. NO₂ removal by adsorbents prepared from waste paper sludge. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183, 278-283
- [25] Pietrzak, R. and Bandosz, T.J. Reactive adsorption of NO₂ at dry conditions on sewage sludge-derived materials. *Environmental Science Technology*, 2007, 41, 7516-7522
- [26] Nakagawa, K., Mukai, S.R., Suzuki, T. and Tamon, H. Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt. *Carbon*, 2003, 41, 823-831
- [27] Pietrzak, R. Carbonaceous materials obtained from sewage sludge for NO₂ removal under wet conditions at room temperature. *Acta Physica Polonica*, 2010, 118 (3), 487-492
- [28] Hassan, A.F., Abdel-Mohsen, A.M. and Fouda, M.F.G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102, 192-198
- [29] Omri, A., Benzina, M. and Ammar, N. Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19, 2092-2099
- [30] Nowicki, P., Bazan, A., Kazmierczak-Razna, J. and Pietrzak, R. Sorption properties of carbonaceous adsorbents obtained by pyrolysis and activation of pistachio nut shells. *Adsorption Science and Technology*, 2015, 33 (6-8), 581-586
- [31] Attia, A.A., Girgis, B.S. and Fathy, N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, 2008, 76, 282-289
- [32] Nowicki, P., Kazmierczak-Razna, J. and Pietrzak, R. Physicochemical and adsorption properties of carbonaceous sorbents prepared by activation of tropical fruit skins with potassium carbonate. *Materials and Design*, 2016, 90, 579-585
- [33] Atmani, F., Bensmaili, A., Mezener, N.Y. Synthetic textile effluent removal by skin almond waste. *Journal of Environmental Science and Technology*, 2009, 2, 153-169

- [34] Foo, K.Y. and Hameed, B.H. Microwave assisted preparation of activated carbon from pomelo skin for the removal of anionic and cationic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173, 385-390
- [35] Pietrzak, R., Nowicki, P., Kaźmierczak, J., Kuszyńska, I., Goscińska, J. and Przepiórski, J. Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92, 1187-11
- [36] Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A and Rodriguez, J.J. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203, 348-356
- [37] Nowicki, P., Skibiszewska, P. and Pietrzak, R. NO₂ removal on adsorbents prepared from coffee industry. *Adsorption*, 2013, 19, 521-528
- [38] Wiśniewska, M., Nowicki, P., Nosal-Wiercińska, A., Pietrzak, R., Szewczuk-Karpisz, K., Ostolska, I. and Sternik, D. Adsorption of poly(acrylic acid) on the surface of microporous activated carbon obtained from cherry stones. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 514, 137-145
- [39] Feng-Chin, W., Ru-Ling T. and Ruey-Shin J. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology*, 2010, 47, 10-19
- [40] Kazmierczak, J., Nowicki, P. and Pietrzak, R. Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation. *Adsorption*, 2013, 19, 273-281
- [41] Bazan, A., Nowicki, P., Pórolniczak, P. and Pietrzak, R. Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125 (3) 1199-1204
- [42] Bazan, A., Nowicki, P. and Pietrzak, R. Removal of NO₂ by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold. *Adsorption*, 2016, 22 (4), 465-471
- [43] Wiśniewska, M., Nosal-Wiercińska, A., Ostolska, I., Sternik, D., Nowicki, P., Pietrzak, R., Bazan-Wozniak, A. and Goncharuk, O. Nanostructure of poly(acrylic acid) adsorption layer on the surface of activated carbon obtained from Residue after supercritical extraction of hops. *Nanoscale Research Letters*, DOI: 10.1186/s11671-016-1772-3
- [44] Bazan, A., Nowicki, P. and Pietrzak, R. Usuwanie NO₂ za pomocą adsorbentów otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku. *Przemysł Chemiczny*, 2016, 95 (4), 856-860
- [45] Hong-Wei, Y., Sheng-Chung, Y., Chi-Hui, Ch. and Jo-Shu, J. Supercritical fluid extraction of valuable compounds from microalgal biomass. *Bioresource Technology*, 2015, 184, 291-296
- [46] Martínez, M.L., Mattea and Maestri, D.M. Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. *Journal of Food Engineering*. 2008, 88, 399-404
- [47] Barrales, F.M., Rezende, C.A. and Martínez, J. Supercritical CO₂ extraction of passion fruit (*Passiflora edulis* sp.) seed oil assisted by ultrasound. *Journal of Supercritical Fluids*. 2015, 104, 183-192
- [48] Hedrick, J.L., Mulcahey, L.J and Taylor, L.T. Supercritical fluid extraction. *Mikrochimica Acta*. 1992, 108, 115-132
- [49] Girotra, P., Singh, S.K. and Nagpal, K. Supercritical fluid technology: a promising approach in pharmaceutical research. *Pharmaceutical Development and Technology*. 2012, 18, 1-17
- [50] Díaz-Reinoso, B., Moure, A., Domínguez, H. and Parajó, J.C. Super-critical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006, 54, 2441-2469

- [51] Deniz, I., Ozen, M.O. and Yesil-Celiktas, O. Supercritical fluid extraction of phycocyanin and investigation of cytotoxicity on human lung cancer cells. *Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 108, 13-18
- [52] Wei, M.Ch. and Yang, Y.Ch. Kinetic studies for ultrasoundassisted supercritical carbon dioxide extraction of triterpenic acids from healthy tea ingredient *Hedyotis diffusa* and *Hedyotis corymbosa*. *Separation and Purification Technology*. 2015, 142, 316-325
- [53] Formato, A., Gallo, M., Ianniello, D., Montesano, D. and Naviglio, D. Supercritical fluid extraction of α - and β - acids from hops compared to cyclically pressurized solidliquid extraction. *Journal of Supercritical Fluids*. 2013, 84, 113-120
- [54] Vatai, T., Škerget, M. and Knez, Ž. Extraction of phenolic compounds from elder berry and different grape marc varieties using organic solvents and/or supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Engineering*. 2009, 90, 246-254
- [55] Uquiche, E., Cirano, N. and Millao, S. Supercritical fluid extraction of essential oil from *Lepotocarpa rivularis* using CO₂. *Industrial Crops and Products*. 2015, 77, 307-314
- [56] Fornari, T., Vicente, G., Vázquez, E., García-Risco, M.R. and Reglero, G. Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatography A*. 2012, 1250, 34-48
- [57] Cao, Xu. and Ito, Y. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2003, 1021, 117-124
- [58] Mendes, R.L., Nobre, B.P., Cardoso, M.T., Pereira, A.T., and Palavra, A.F. Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 356, 328-334
- [59] Knez, Ž., Markčič, E., Leitged, M., Primožič, M., Hrničič, M.K. and Škerget, M. Industrial applications of supercritical fluids: A review. *Energy*, 2014, 77, 235-243
- [60] Liu, W., Li, M., Short, T., Qing, X., He, Y., Li, Y., Liu, L., Zhang, H. and Zhang, H. Supercritical carbon dioxide cleaning of metal parts for remanufacturing industry. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 93, 339-346
- [61] Brunner, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*, 2005, 67, 21-33
- [62] Banchero, M., Pellegrino, G. and Manna, L. Supercritical fluid extraction as a potential mitigation strategy for the reduction of acrylamide level in coffee. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115, 292-297
- [63] Liu, W., Qing, X., Liu, M.Li.L and Zhang, Supercritical CO₂ cleaning of carbonaceous deposits on diesel engine valve, *Procedia CIRP* 29, 2015, 828-832
- [64] Reverchon, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *Journal of Supercritical Fluids*. 1997, 10, 1-37
- [65] Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994, 32, 759-769
- [66] Bulut, Y. and Baysal, Z. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. *Journal of Environmental Management*, 2006, 78, 107-113
- [67] Farahani, B.V., Behbahan, G.R. and Javad, N. Functionalized multi walled carbon nanotubes as a carrier for doxorubicin: drug adsorption study and statistical optimization of drug loading by factorial design methodology. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2016, 27, 694-705
- [68] Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L. Kunita, M.H., Silva, T.L. and Almeida, V.C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Journal of Chemical Engineering*, 2011, 168, 722-73