

# Fizičko-hemijska karakterizacija praškastih aktivnih ugljeva dobijenih termo-hemijskom konverzijom biljnog komunalnog otpada

Milan Z. Momčilović, Milovan M. Purenović, Milena N. Miljković, Aleksandar Lj. Bojić,  
Aleksandra R. Zarubica, Marjan S. Ranđelović

Odsek za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, Srbija

## Izvod

Šišarka crnog evropskog bora i srž ploda divljeg kestena predstavljaju biljni komunalni otpad, a koji su u ovom radu upotrebljeni za dobijanje praškastih aktivnih ugljeva. Korišćena je hemijska aktivacija na temperaturi od 500 °C u inertnoj atmosferi azota. Izvršene su standardne fizičko-hemijske analize dobijenih proizvoda. Funkcionalne grupe na površini aktivnih ugljeva su ispitane FTIR metodom. Kisele kiseonične grupe su kvantitativno određene Boemovim titracijama. Oblik i raspored čestica koje imaju mikrometerske dimenzije su posmatrane skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Fizisorpcijom azota određena je specifična površina i raspodela pora dobijenih aktivnih ugljeva. Pokazana je mogućnost konverzije čestog komunalnog otpada u aktivni ugalj koji pokazuje dobre adsorpcione osobine.

*Ključne reči:* aktivni ugalj; šišarka bora; srž ploda divljeg kestena.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK 661.183.2:582.746.56

Hem. Ind. 65 (3) 241–247 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110124016M

Aktivni ugljevi i njihova upotreba su poznati čovečanstvu već 3500 godina. Njihova industrijska proizvodnja je započeta u vreme Prvog svetskog rata i bila je usmerena na prečišćavanje vode, dok danas aktivni ugljevi nalaze široku primenu u nanotehnologiji, elektronskoj industriji, metalurgiji, elektrohemiji, katalizi, itd. Aktivni ugljevi se u praškastoj ili granuliranoj formi masovno koriste kao najefikasniji adsorbent za uklanjanje ukusa, mirisa, boje, rastvornih organskih materija, sintetskih supstanci i teških metala iz vodene faze. Porast njihove proizvodnje proističe iz sve većih potreba savremenog društva za čistijom vodom, hranom i vazduhom.

Osnovna jedinica građe aktivnih ugljeva su mikrokristaliti koji se sastoje iz ravni spojenih šestočlanih ugljeničnih prstenova i mnogih vakancija, defekata i nečistoća između njih. Funkcionalne grupe heteroatoma na ivicama aromatičnih slojeva narušavaju paralelnu orijentaciju ravni svojstvenu grafitu i obezbeđuju tzv. turbostratičnu strukturu, svojstvenu aktivnim ugljevima. Najčešći heteroatom u strukturi su vodonik, kiseonik, azot, sumpor i fosfor, a funkcionalne grupe koje oni grade određuju reaktivnost u adsorpcionim, katalitičkim i elektrohemijskim procesima [1].

Koncentracija, vrsta i distribucija funkcionalnih grupa na površini mogu znatno varirati u zavisnosti od tipa korišćenog prekursora, aktivacionog sredstva kao i samog postupka dobijanja aktivnog uglja. Radi što boljeg

razumevanja površinske strukture aktivnih ugljeva i mogućnosti njene ciljane promene, razvijeno je mnoštvo metoda za karakterizaciju funkcionalnih grupa. Ove spadaju FTIR, XPS, ESR i EDS spektroskopija, Boemove i potenciometrijske titracije, elektroforetske, polarografske i kalorimetrijske tehnike, temperaturno programirana desorpcija (TPD) itd.

Kiseonične funkcionalne grupe koje se mogu javiti na površini aktivnih ugljeva su karboksilne, hidroksilne, laktonske, etarske, anhidridne, ciklične peroksidne, i hionske. One su najodgovornije za hemijsku reaktivnost aktivnih ugljeva, a njihova ciljana modifikacija daje mogućnost „podešavanja“ površine sa ciljem dobijanja specifičnih adsorpcionih osobina [2].

Aktivni ugalj se dobija u dvofaznom procesu pirolize ugljeničnog prekursora uz prisustvo aktivacionog sredstva. U prvoj fazi odvija se niskotemperaturna karbonizacija sirovine uz raskidanje strukturnih veza i eliminaciju vode i oksida azota, sumpora i fosfora. Nastala aromatična jezgra ugljenika se u fazi aktivacije pravilnije raspoređuju, dolazi do razvijanja pora i stvaranja površinskih funkcionalnih grupa [3]. Kao prekursori se u komercijalnoj proizvodnji najčešće koriste drvo, ugalj, kokosova ljuska i treset. Međutim, svakodnevno se ispituju i druge sirovine koje su biljnog porekla i koje nemaju definisanu primenu. Njihovom upotrebom bi se mogli dobiti jeftiniji aktivni ugljevi sa razvijenijom specifičnom površinom i većim adsorpcionim kapacitetom. U ove sirovine spadaju: koštice raznog voća i povrća, korenje nekih biljaka, ljuska kikirikija, badema, lešnika i ploda palme, srž ploda kukuruza, itd. [4].

Crni evropski bor (*Pinus nigra* Arn.) i divlji kesten (*Aesculus hypocastanum* L.) spadaju u grupu drveća koja se često sreću u gradskim parkovima i na ulicama.

Prepiska: M. Momčilović, Prirodno-matematički fakultet, Višegradska 33, Niš, Srbija.

E-pošta: milanmomcilovic@yahoo.com

Rad primljen: 24. januar, 2011

Rad prihvaćen: 24. februar, 2011

Njihovi plodovi nemaju praktičnu primenu i kada padnu na tlo moraju biti sakupljeni i transportovani na deponiju. Kako su i šišarka bora i plod divljeg kestena bogati u organskom ugljeniku, namera ovog rada je da se ispita njihova potencijalna upotreba za proizvodnju praškastih aktivnih ugljeva. Dobijeni proizvodi su detaljno karakterisani instrumentalnim i mokrim hemijskim tehnikama s ciljem sticanja uvida u površinsku strukturu, raspodelu pora i specifičnu površinu, adsorpciona svojstva i osnovne fizičko-hemijske osobine. Plodovi su sakupljeni u gradskom parku Čair u Nišu u Srbiji.

## EKSPERIMENTALNI RAD

### Priprema materijala

Šišarka bora i srž ploda divljeg kestena koja je ručno odvojena od kore su usitnjeni i sušeni 24 h na 140 °C u sušnici. Osušeni materijali su u oba slučaja podvrgnuti istom tretmanu pripreme. Nakon mlevenja u električnom mlinu i sejanja kroz sito 0,841 mm (meš 20), materijali su impregnirani sa 85% fosforom kiselinom u masenom odnosu 1:1. Dobijene guste smeše su prenešene u lončiće za žarenje visine 4 cm i posebno žarene prema sledećem dvofaznom temperaturnom režimu. U prvoj fazi smeša je zagrevana od sobne temperature do 170 °C sa brzinom zagrevanja od 6 °C/min. Nakon 1 h žarenje je nastavljeno sa brzinom zagrevanja od 8 °C/min do 500 °C gde je temperatura održana stalnom u trajanju od 1 h. Za vreme žarenja, u pećnicu je uveden gasoviti azot visoke čistoće kako bi se sprečila oksidacija proizvoda. Žareni sadržaj je nakon hlađenja suspendovan u čaši sa vrelom destilovanom vodom i proceden na Bihnerovom levku uz opsežno ispiranje čime je u znatnoj meri uklonjeno zaostalo aktivirajuće sredstvo i smanjena kiselost krajnjeg proizvoda. Isprani materijal je sušen 24 h na 110 °C, usitnjen u avanu i prosejan kroz sito 0,149 mm (meš 100). Dobijeni crni prah je prenešen u PVC bočicu i čuvan za dalju analizu. Aktivni ugljevi su nazvani sledećim imenima: PCAC (eng. *pine cone activated carbon*) – aktivni ugalj dobijen iz šišarke bora, CKAC (eng. *chestnut kernel activated carbon*) – aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena.

Prinos sinteze je izračunat prema sledećoj jednačini:

$$\text{Prinos, \%} = \frac{\text{Masa dobijenog aktivnog uglja}}{\text{Masa polazne sirovine}} \times 100 \quad (1)$$

### FTIR

Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR) je najčešće korišćena instrumentalna metoda za određivanje funkcionalnih grupa prisutnih na površini aktivnih ugljeva. Za ovu analizu, uzorci ugljeva su pomešani sa kalijum-bromidom u masenom odnosu 1:150, sušeni 6 h na 80 °C i presovani u prozirnu pastilu na pritisku od 200 MPa. Za nultu probu korišćen je

samo čist kalijum-bromidom. Snimanje spektara je izvršeno na FTIR spektrometru BOMEM MB-100 (Hartmann & Braun, Canada) u spektralnom opsegu 4000–400 cm<sup>-1</sup> sa rezolucijom od 2 cm<sup>-1</sup>.

### Boemove titracije

Karboksilne, laktonske i fenolne funkcionalne grupe na površini sintetisanih aktivnih ugljeva su određene Boemovom metodom [5]. Princip metode se zasniva na razlici u kiselosti ovih grupa i mogućnosti njihove selektivne neutralizacije bazama različite jačine. Uzorci aktivnih ugljeva mase 0,5 g su suspendovani u 30 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvora NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, i NaHCO<sub>3</sub>. Nakon mešanja u trajanju od 24 h, suspenzije su profiltrirane kroz filter papir Whatman 44 i alikvoti od 20 cm<sup>3</sup> su ponovo titrisani sa 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl. Izračunavanje koncentracije funkcionalnih grupa je izvršeno uz pretpostavku da NaHCO<sub>3</sub> neutralizuje samo karboksilne grupe, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralizuje karboksilne i laktonske, a NaOH neutralizuje sve kisele funkcionalne grupe na površini aktivnog uglja. Za određivanje ukupne koncentracije baznih funkcionalnih grupa, po 0,1 g aktivnih ugljeva je suspendovano u po 30 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvora HCl i nakon mešanja od 24 h filtrati su ponovo titrisani sa 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH uz pretpostavku da HCl prethodno neutralizuje sve bazne funkcionalne grupe na površini. U radu je korišćen pH metar SensION3 (Hach, SAD).

### Fizisorpcija azota

Analize specifične površine i raspodele pora sintetisanih aktivnih ugljeva izvršene su ispitivanjem adsorpcije azota na –196 °C na analizatoru površine Sorptomatic 1990 (Thermo Fisher Scientific, USA). Pre merenja, uzorci su degazirani 4 h na sobnoj temperaturi, zatim, 8 h na 110 °C, a onda 12 h na 200 °C. Određivanje specifičnih površina uzoraka je izvršeno BET metodom, zapremine i površine mezopora su određene Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodom, a zapremine mikropora su dobijene upotrebom Dubinin–Radushkevich-eve jednačine [6].

### Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija površine aktivnih ugljeva je posmatrana skenirajućim elektronskim mikroskopom JSM 5300 (Jeol, Japan). Pre analize, uzorci su sušeni 4 h na 110 °C, a zatim je na površinu uzoraka naparen tanak sloj zlata. Pripremljeni uzorci su prenešeni u komoru instrumenta i posmatrani pri naponu od 30 kV.

### Određivanje sadržaja vlage

Uzorak aktivnog uglja je u sloju manjem od 1 cm nanešen u vegeglas tačno poznate mase i precizno izmeren. Vegeglas je sa otvorenim poklopcem sušen na 155 °C u trajanju od 3 h. Nakon toga, zatvoreni vegeglas je ohlađen do sobne temperature i premeren na

digitalnoj analitičkoj vagi. Sadržaj vlage aktivnog uglja je izračunat prema jednačini:

$$\text{Sadržaj vlage, \%} = \frac{C - D}{C - B} \times 100 \quad (2)$$

gde je  $B$  masa praznog vegeglasa sa poklopcem, a  $C$  i  $D$  mase vegeglasa sa poklopcem i aktivnim ugljem pre i posle sušenja, redom [7].

#### Određivanje ukupnog sadržaja pepela

Precizno odmereni uzorak sušenog aktivnog uglja žaren je u lončiću za žarenje poznate mase u atmosferi vazduha na 700 °C u trajanju od 8 h. Nakon toga, lončić je ohlađen do sobne temperature i premeren na digitalnoj analitičkoj vagi. Ukupni sadržaj pepela je izračunat po jednačini:

$$\text{Sadržaj pepela, \%} = \frac{D - B}{C - B} \times 100 \quad (3)$$

gde je  $B$  masa praznog lončića, a  $C$  i  $D$  su mase lončića sa aktivnim ugljem pre i posle žarenja, redom [8].

#### pH<sub>PZC</sub>

pH<sub>PZC</sub> se odnosi na čvrstu fazu koja je suspendovana u određenom rastvaraču i obično se definiše kao ona pH vrednost suspenzije na kojoj je površina suspendovane supstance elektroneutralna. Poseban značaj ove veličine je pri proučavanju fenomena adsorpcije. U ovom radu, uzorci sintetisanih aktivnih ugljeva (0,1 g) suspendovani su u seriji PVC bočica u 30 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvora KNO<sub>3</sub> kao pomoćnog elektrolita. Vrednost pH serije rastvora KNO<sub>3</sub> je prethodno precizno podešena kapima 0,01 mol dm<sup>-3</sup> HCl i NaOH u rasponu od 3 do 10 sa razlikama od 0,2 jedinice. Suspenzije su u zatvorenim bočicama uravnotežavane 24 h na sobnoj temperaturi nakon čega su profiltrirane i izmerena je pH vrednost filtrata. Vrednost pH koja se u kontaktu sa aktivnim ugljem nije promenila smatra se da je pH<sub>PZC</sub>.

#### Kontaktna pH

Kontaktna pH je pokazatelj ukupne predominacije kiselih ili baznih funkcionalnih grupa na površini aktivnog uglja. Za njeno određivanje, uzorci aktivnih ugljeva (0,2 g) suspendovani su u po 30 cm<sup>3</sup> destilovane vode i povremeno mešani u zatvorenoj PVC posudi u toku 72 h nakon čega je izmerena pH vrednost proglašena kontaktnom pH.

#### Metilenski broj

Metilenski broj se koristi za opštu procenu adsorpcionih sposobnosti aktivnih ugljeva. Definiše se kao masa katjonske fenotiazinske boje metilen plavo koja se pod određenim uslovima adsorbuje iz vodenog rastvora po gramu ispitivanog uzorka (ravnotežni adsorpcioni kapacitet) [9]. Za njegovo određivanje, uzorci aktivnih ugljeva

(0,1 g) suspendovani su u 50 cm<sup>3</sup> rastvora metilen plavog koncentracije 450 mg dm<sup>-3</sup> i mešani na magnetnoj mešalici 90 min. Na osnovu rezidualnih koncentracija boje izmerenih na 660 nm na fotometru Multidirect (Lovibond, Nemačka) preračunati su adsorpcioni kapaciteti koji su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Opšte osobine sintetisanih aktivnih ugljeva  
Table 1. Basic characteristics of synthesized activated carbons

Parametar	PCAC <sup>a</sup>	CKAC <sup>a</sup>
Sadržaj vlage (%)	2,87	5,99
Sadržaj pepela (%)	6,35	23,63
pH <sub>PZC</sub>	3,06	4,95
Kontaktna pH	3,51	2,66
Metilenski broj (mg g <sup>-1</sup> )	213,39	157,50
CEC (mmol g <sup>-1</sup> )	2,26	3,56
Gustina (g cm <sup>-3</sup> )	1,58	1,41
Prinos (%)	55,2	47,8

<sup>a</sup>PCAC (pine cone activated carbon) – aktivni uglj dobijen iz šišarke bora; CKAC (chestnut kernel activated carbon) – aktivni uglj dobijen iz srži ploda divljeg kestena

#### CEC

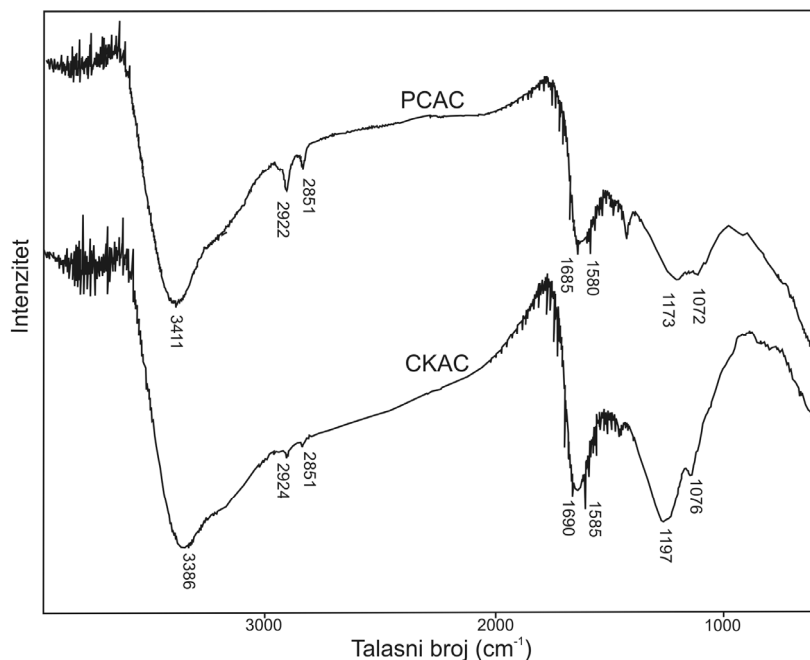
Katjonoizmenjivački kapacitet (CEC) jeste veličina koja se odnosi na sposobnost adsorbenta da izmenjuje u svojoj strukturi primarno vezane katjone drugim katjonima većeg afiniteta vezivanja. Takođe, CEC se može smatrati merom sposobnosti negativnih naelektrisanja na površini adsorbenta da učestvuju u izmeni katjona sa rastvorom. U ovom radu, CEC vrednosti za sintetisane aktivne ugljeve su određene kontaktiranjem uzorka mase 0,2 g sa 30 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> rastvora NaOH u zatvorenim PVC bočicama u trajanju od 72 h. Nakon ovog vremena, suspenzije su profiltrirane i 20 cm<sup>3</sup> filtrata je pH-metrijski titrovano sa 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl. Preračunate razlike u količini Na<sup>+</sup> u rastvorima pre i posle kontakta sa uzorcima aktivnih ugljeva su iskorišćene za izražavanje vrednosti CEC (mmol g<sup>-1</sup>) [10].

Gustine aktivnih ugljeva su određene staklenim Gej–Lisakovim piknometrom uz upotrebu destilovane vode kao analitičkog fluida.

#### REZULTATI I DISKUSIJA

##### FTIR

FTIR spektri aktivnih ugljeva dobijenih iz šišarke bora i srži ploda divljeg kestena su prikazani na slici 1. Obe vrste aktivnih ugljeva su pokazale iste karakteristične pikove koje odgovaraju funkcionalnim grupama tipičnim za aktivne ugljeve. Široka adsorpciona traka sa maksimumom na 3411 cm<sup>-1</sup> (PCAC), odnosno na 3386 cm<sup>-1</sup> (CKAC), potiče od O–H deformacionih vibracija hidrksilnih grupa koje učestvuju u građenju vodonične veze. Pik na 1685 cm<sup>-1</sup> (PCAC), odnosno na 1690 cm<sup>-1</sup> (CKAC) pripisuje se deformacionim vibracijama C=O ve-



Slika 1. FTIR spektri ispitivanih aktivnih ugljeva.

Figure 1. FTIR spectra of studied activated carbons. PCAC – Pine cone activated carbon, CKAC – chestnut kernel activated carbon.

ze kod ketona, aldehida, laktona i karboksilne grupe. Ovde najverovatnije dolazi do manjeg preklapanja sa signalom za deformacione vibracije C=C veze aromatičnih prestenova koji se inače nalazi na oko  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Deformacione vibracije C–H veze se kod oba uzorka javljaju kao veoma slab pik na  $2851\text{ cm}^{-1}$  dok se asimetrična vibracija  $-\text{CH}_2$  grupe javlja na  $2922\text{ cm}^{-1}$  (PCAC), odnosno na  $2924\text{ cm}^{-1}$  (CKAC). Jaka traka na oko  $1200\text{ cm}^{-1}$  sa ramenom na oko  $1080\text{ cm}^{-1}$  može poticati od funkcionalnih grupa fosfora koje nastaju usled korišćenja  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kao aktivirajućeg sredstva. Pikovi na  $1173\text{ cm}^{-1}$  (PCAC) i  $1197\text{ cm}^{-1}$  (CKAC) stoga se mogu pripisati deformacionim vibracijama P=O veze koje učestvuju u građenju vodonične veze, kao i istežućoj vibraciji C–O veze u P–O–C mostu. Rame na  $1072\text{ cm}^{-1}$  (PCAC), odnosno  $1076\text{ cm}^{-1}$  (CKAC) može se pripisati vezi  $\text{P}^+-\text{O}^-$  u kiselim fosfatnim estrima kao i simetričnim vibracijama u lancu P–O–P [11].

### Boemove titracije

Rezultati Boemovih titracija su prikazani u tabeli 2. Utvrđeno je da su na površini PCAC karboksile funkcionalne grupe prisutne u najvećoj meri, a slede ih lakton-

ske i fenolne grupe. U slučaju CKAC, na površini je u najvećoj meri određeno prisustvo fenolnih funkcionalnih grupa koje slede karboksilne i laktanske grupe. Za obe vrste ugljeva važi da je prisutan veći broj ukupnih kiselih nego baznih funkcionalnih grupa, što se slaže sa činjenicom da su njihove kontaktne pH i  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  vrednosti prilično niske. Takođe, primećeno je da CKAC ima dosta nižu kontaktnu pH vrednost u poređenju sa PCAC, što je u saglasnosti sa znatno većim brojem ukupnih kiselih grupa prisutnih na površini CKAC.

Aktivni ugljevi dobijeni hemijskom aktivacijom na nižim temperaturama ( $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ ), što je i slučaj u ovom radu, spadaju u L-tip aktivnih ugljeva. Oni imaju kiselu površinsku prirodu, snižavaju pH vrednost neutralnih rastvora, uglavnom adsorbuju baze, hidrofilni su i imaju negativni zeta potencijal. Apsolutno suprotna svojstva se sreću kod H-tipa aktivnih ugljeva koji se, inače, dobijaju na višim temperaturama ( $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) [12].

### Teksturalne osobine

Poređenjem teksturalnih osobina ispitivanih aktivnih ugljeva (tabela 3) uočava se da PCAC ima znatno veću specifičnu površinu određenu BET metodom nego

Tabela 2. Funkcionalne grupe na površini sintetisanih aktivnih ugljeva određene Boemovim titracijama  
Table 2. Functional groups on the surfaces of synthesized activated carbons determined by Boehm titrations

Vrsta aktivnog uglja <sup>a</sup>	Ukupne bazne grupe, $\text{mmol g}^{-1}$	Ukupne kisele grupe, $\text{mmol g}^{-1}$	Karboksilne grupe, $\text{mmol g}^{-1}$	Laktanske grupe, $\text{mmol g}^{-1}$	Fenolne grupe, $\text{mmol g}^{-1}$
PCAC	1,36	2,96	1,74	0,72	0,49
CKAC	1,29	4,27	1,31	0,65	2,31

<sup>a</sup>PCAC (pine cone activated carbon) – aktivni ugalj dobijen iz šišarke bora; CKAC (chestnut kernel activated carbon) – aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena

Tabela 3. Teksturalne osobine sintetisanih aktivnih ugljeva  
Table 3. Textural parameters of synthesized activated carbons

Parametar	PCAC <sup>a</sup>	CKAC <sup>a</sup>
Specifična površina, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	1094,1	663,9
Zapremina mezopora, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,70	0,65
Maksimalni dijаметar mezopora, nm	2,19	3,54
Površina mezopora, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	481,6	438,6
Zapremina mikropora, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0,39	0,25

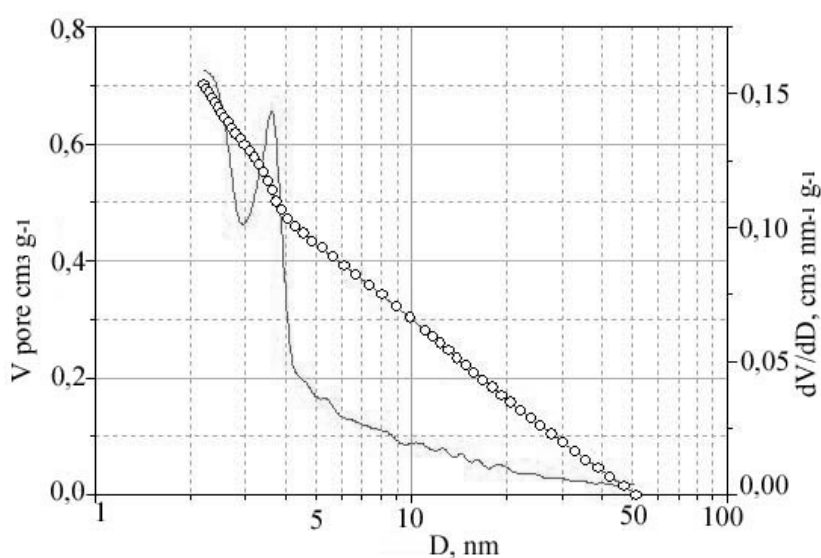
<sup>a</sup>PCAC (pine cone activated carbon) – aktivni ugalj dobijen iz šišarke bora; CKAC (chestnut kernel activated carbon) – aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena

li drugi sintetisani aktivni ugalj. Takođe, i svi drugi ispitivani parametri su viši u slučaju PCAC, što navodi na opšti zaključak da je poroznost kod ovog materijala raz-

vijena u većoj mjeri. Za oba ispitivana uzorka se, međutim, može reći da imaju relativno visoke vrednosti specifične površine, naročito ako se ima u vidu da mnogi aktivni ugljevi dobijeni iz različitih sirovina i na različite načine, imaju specifičnu površinu manju od 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Na slikama 2 i 3 predstavljena je raspodela mezopora za aktivne ugljeve dobijene iz šišarke bora i srži ploda divljeg kestena, redom, odakle se vidi da aktivni ugalj dobijen iz srži ploda divljeg kestena ima veći maksimalni dijаметar pora.

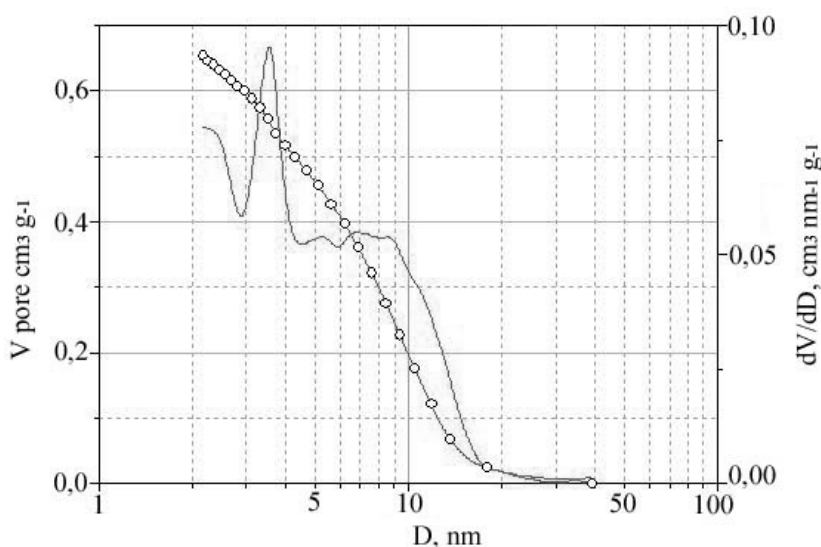
## SEM

Morfologija površine sintetisanih aktivnih ugljeva je prikazana na slikama 4 i 5. Uzorci ugljeva su snimljeni na uveličanju od 3500 (PCAC) i 2000 (CKAC) puta kako



Slika 2. Raspodela mezopora kod PCAC dobijena BJH metodom.

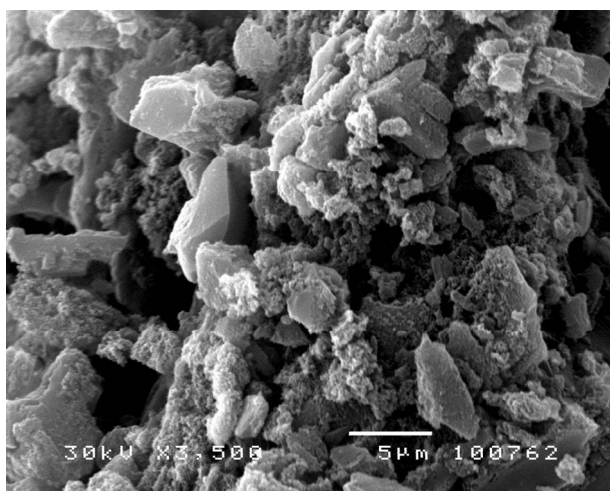
Figure 2. Mesopores distribution for PCAC (pine cone activated carbon) obtained by BJH method.



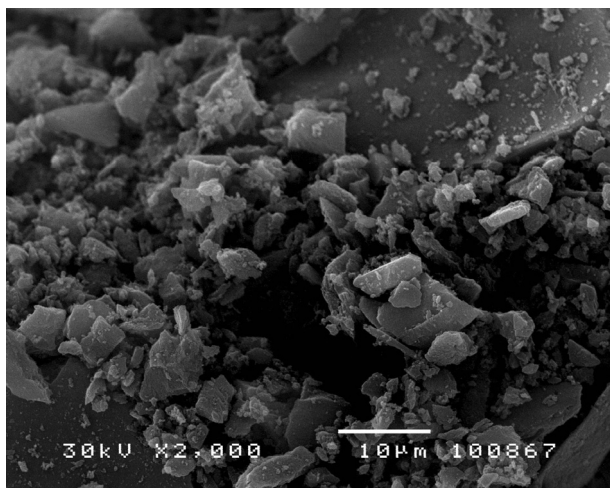
Slika 3. Raspodela mezopora kod CKAC dobijena BJH metodom.

Figure 3. Mesopores distribution for CKAC (chestnut kernel activated carbon) obtained by BJH method.

bi se jasno uočio oblik, veličina i raspored sitnih čestica na površini zrna aktivnih ugljeva. U oba slučaja se može zaključiti da se veličina površinskih čestica kreće u velikom opsegu, od veoma malih do onih koje imaju dimenzije od nekoliko desetina mikrometara. U oba slučaja oblik sitnih čestica je veoma nepravilan i sa oštrim ivicama. U dubini većih čestica prisutne su izražene pukotine, šupljine i kanali koji predstavljaju osnovu mikroporoznosti materijala. Inače, velika poroznost je svojsvena aktivnim ugljevima, a omogućena je upravo prisustvom čestica jako nepravilnih oblika, visokim stepenom amorfizacije i velikim brojem praznina u strukturi.



Slika 4. SEM snimak PCAC.  
Figure 4. SEM image of PCAC (pine cone activated carbon).



Slika 5. SEM snimak CKAC.  
Figure 5. SEM image of CKAC (chestnut kernel activated carbon).

### Metilenski broj

Vrednosti metilenskog broja koje su po opisanoj metodi određene za sintetisane aktivne ugljeve su parametar kojim se adsorpcioni kapaciteti metilen plavog mogu lako upoređivati sa adsorpcionim kapacitetima

aktivnih ugljeva dobijenih na različite načine i iz različitih sirovina. Uočava se da aktivni ugalj iz šišarke bora ima viši adsorpcioni kapacitet u odnosu na aktivni ugalj iz srži ploda divljeg kestena. Inače, obe vrednosti metilenskog broja su prilično visoke u poređenju sa vrednostima dobijenim za aktivne ugljeve sintetisane iz nekih drugih biljnih prekursora kao što su: ljuska kafe 90,1 mg g<sup>-1</sup> [13], ljuska belog luka 82,64 mg g<sup>-1</sup> [14], ljuska lešnika 68,2 mg g<sup>-1</sup> [15], piljevina hrasta 29,9 mg g<sup>-1</sup> [16], kora pomorandže 18,6 mg g<sup>-1</sup> [17]. Određivanje kinetičkih i ravnotežnih parametara adsorpcije metilen plavog na CKAC je u posebnom radu detaljno opisano [18].

### ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazana je metoda za sintezu praškastih aktivnih ugljeva u dobrom prinosu iz jeftinih biljnih sirovina koje se smatraju komunalnim otpadom. Aktivni ugljevi dobijeni iz šišarke bora i ploda divljeg kestena su detaljno ispitani sa nekoliko različitih tehnika kako bi se saznalo što više o njihovoj strukturi i poroznosti. Određivanjem standardnih parametara kao što su sadržaj vlage i pepela, pH<sub>PZC</sub>, kontaktna pH, metilenski broj, CEC i gustina, dobijeni su precizni rezultati uporedivi sa rezultatima ispitivanja drugih aktivnih ugljeva. Opisanom sintezom dobijen je L-tip aktivnih ugljeva koji ima izražene kisele osobine. Na snimljenim FTIR spektrima oba uzorka uočeni su skoro identični pikovi koji se odnose na iste funkcionalne grupe tipične za aktivne ugljeve. Boemovim titracijama je utvrđeno da su karboksilne grupe kod PCAC, a fenolne grupe kod CKAC najzastupljenije kisele funkcionalne grupe na njihovim površinama. Takođe, kod obe vrste ugljeva je utvrđena dominacija kiselih nad baznim površinskim grupama što se dovodi u vezu sa upotrebom jako kiselog aktivacionog sredstva u pripremi. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom je opažena porozna struktura dobijenih materijala uz prikaz izraženih pukotina i široku raspodelu dimenzija čestica. Ispitivanja fizisorpcije azota na dobijenim aktivnim ugljevima su pokazala da oni imaju razvijenu poroznost i prilično visoku specifičnu površinu. Dakle, utvrđeno je da se polazna ideja o upotrebi opisanog komunalnog biljnog otpada može sprovesti u delo i možda pronaći praktičnu primenu s obzirom na zadovoljavajući prinos, strukturu i adsorpcione osobine dobijenih proizvoda. U skladu sa tim neophodno je ispitati izvodljivost upotrebe u praktičnim uslovima i izučavati adsorpciju određenih čistih polutanata prisutnih u vodama kao što su teški metali, pesticidi i sl.

### Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije na finansijskoj podršci u okviru projekta razvojnih istraživanja br. 19031.

## LITERATURA

- [1] R.C. Bansal, M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group LCC, London, UK, 2005, p. 3.
- [2] J.A. Menendez, I. Martin-Gullon, Types of carbon and their production, in: Activated carbon surfaces in environmental remediation, T.J. Bandosz, Ed., Elsevier, London, 2006, p. 9.
- [3] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, London, 2006, pp. 27-30.
- [4] 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.
- [5] A. Aygun, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Mater.* **66** (2003) 189–195.
- [6] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999, pp. 165–234.
- [7] <http://www.astm.org/Standards/D2867.htm>
- [8] <http://www.astm.org/Standards/D2866.htm>
- [9] F. Raposo, M.A. De La Rubia, R. Borja, Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size, *J. Hazard. Mater.* **165** (2009) 291–299.
- [10] A. Vazquez, M. Lopez, G. Kortaberria, L. Martin, I. Mondragon, Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination, *Appl. Clay Sci.* **41** (2008) 24–36.
- [11] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon, Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon* **40** (2002) 1493–1505.
- [12] S.D. Faust, O.M. Aly, Chemistry of Water Treatment, 2nd ed., Taylor and Francis, London, 1998, p. 134.
- [13] L.S. Oliveira, A.S. Franca, T.M. Alves, S.D.F. Rocha, Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *J. Hazard. Mater.* **155** (2008) 507–512.
- [14] B.H. Hameed, A.A. Ahmad, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *J. Hazard. Mater.* **164** (2009) 870–875.
- [15] M. Dogan, H. Abak, M. Alkan, Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: equilibrium, parameters and isotherms, *Water Air Soil Pollut.* **192** (2008) 141–153.
- [16] F. Ferrero, Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *J. Hazard. Mater.* **142** (2007) 144–152.
- [17] G. Annadurai, R. Juang, D. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* **92** (2002) 263–274.
- [18] M. Momčilović, M. Purenović, M. Miljković, A. Bojić, M. Ranđelović, Adsorpcija katjonske boje - metilen plavo na aktivnom uglju dobijenom iz srži ploda divljeg kestena, *Hem. Ind.* **65**(2) (2011) 123–129.

## SUMMARY

## PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF POWDERED ACTIVATED CARBONS OBTAINED BY THERMO-CHEMICAL CONVERSION OF BROWN MUNICIPAL WASTE

Milan Z. Momčilović, Milovan M. Purenović, Milena N. Miljković, Aleksandar Lj. Bojić, Aleksandra R. Zarubica, Marjan S. Ranđelović

*Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš, Niš, Serbia*

(Scientific paper)

Cones of the European Black pine and Horse chestnut kernel, regarded as brown municipal waste, were utilized in this work as a precursor for powdered activated carbons. Chemical activation was employed at 500 °C in inert atmosphere of nitrogen. Standard physico-chemical analyses were performed to examine obtained products. FTIR method was employed to determine functional groups which were found to be typical for activated carbons. Acidic oxygen groups were quantitatively determined using Boehm titrations. It was established that carboxylic groups on pine cone activated carbon, and phenolic groups on chestnut kernel activated carbon were dominant from all acidic oxygen groups. Since both contact pH and  $pH_{PZC}$  were determined to be fairly acidic, it can be concluded that obtained activated carbons belong to L-type. Shape and layout of micrometer dimensioned particles were observed by scanning electron microscopy. Particles of different shapes and dimensions along with small cracks and wide crevices and voids were noticed. Textural analysis was used to determine specific surface area and pore distribution of obtained activated carbons. Obtained products possess highly developed surface area and wide pore distribution.

**Keywords:** Activated carbon • Pine cone  
• Horse chestnut kernel