

Lidia Dąbek, Krzysztof Kuśmierk, Andrzej Świątkowski

## Adsorpcja fenolu i jonów miedzi(II) na sferycznym węglu aktywnym utlenianym nadtlendiosiarczanem(VI) diamonu

Jedną z najbardziej powszechnych metod usuwania zarówno organicznych, jak i nieorganicznych zanieczyszczeń z wody jest adsorpcja, która charakteryzuje się dużą skutecznością i prostotą oraz stosunkowo niskimi kosztami. Spośród stosowanych na szeroką skalę adsorbentów pierwsze miejsce zajmują niewątpliwie węgle aktywne, których doskonale zdolności adsorpcyjne wynikają z ich właściwości fizykochemicznych – dobrze rozwiniętej struktury porowatej i chemicznej budowy powierzchni [1]. Skuteczność adsorpcji na węglu aktywnym typowych zanieczyszczeń, takich jak fenol, reprezentujący szkodliwe związki organiczne, czy jony miedzi(II), reprezentujące metale śladowe, była analizowana w wielu pracach badawczych. W literaturze światowej dostępne są prace dotyczące adsorpcji fenolu na węglach aktywnych o różnych właściwościach fizykochemicznych [2–13]. Również adsorpcja jonów miedzi(II) na węglach aktywnych została stosunkowo dobrze zbadana i opisana [14–21]. Porównanie adsorpcji fenolu i jonów Cu(II) jest jednak kłopotliwe lub nawet niemożliwe z uwagi na fakt, że poszczególni badacze stosują różne adsorbenty, różne warunki eksperymentalne (temperatura, stężenie początkowe, pH) czy też różne jednostki. W tych nielicznych przypadkach, gdzie porównanie jest możliwe, ma ono jedynie charakter pośredni. Tylko nieliczne prace opisują adsorpcję obu zanieczyszczeń – fenolu i jonów miedzi(II) – na węglu aktywnym [22–24]. Inni autorzy [22] badali adsorpcję tych adsorbatów na komercyjnym pyłowym węglu aktywnym, naturalnie występującym kopolimerze – kwasie alginowym i węglu aktywnym otrzymanym z tego prekursora. Adsorpcja obu adsorbatów przebiegała zgodnie z modelem Langmuira, przy czym fenol najlepiej adsorbował się na pyłowym węglu aktywnym o największej powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}}=365 \text{ m}^2/\text{g}$ , podczas gdy największy ubytek jonów Cu(II) z roztworu zaobserwowano w obecności niemodyfikowanego biosorbentu ( $S_{\text{BET}}=25 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Autorzy pracy [23] opisali adsorpcję fenolu i jonów miedzi(II) na kompozycie węgla aktywnego/chitozany i wykazali, że fenol adsorbował się o wiele szybciej niż jony Cu(II), a kinetyka adsorpcji przebiegała zgodnie z modelem pseudo II rzędu. Adsorpcja w warunkach równowagowych obu adsorbatów była lepiej opisana równaniem izotermy Langmuira,

a uzyskane maksymalne wartości pojemności adsorpcyjnej wynosiły  $34,19 \text{ mg/g}$  w stosunku do fenolu i  $74,35 \text{ mg/g}$  w stosunku do jonów metalu. Nie stwierdzono wyraźnej konkurencyjnej adsorpcji między fenolem i jonami Cu(II). Ostatnio zostały opublikowane wyniki badań dotyczące adsorpcji między innymi fenolu i jonów Cu(II) na granulowanym węglu aktywnym ROW 0.8 Supra po kilkuletniej eksploatacji w zakładzie oczyszczania wody [24]. Proces adsorpcji zarówno fenolu, jak i jonów Cu(II) przebiegał zgodnie z modelem izotermy Freundlicha. Adsorpcja fenolu uległa znacznemu pogorszeniu na węglu zużytym w porównaniu z węglem świeżym. W przypadku jonów Cu(II) nie zaobserwowano znaczących różnic między dwoma rozpatrywanymi adsorbentami.

Celem niniejszej pracy było zbadanie adsorpcji modelowych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych – fenolu i jonów miedzi(II) – z roztworów wodnych na węglu aktywnym utlenianym nadtlendiosiarczanem(VI) diamonu i tym samym powiązanie właściwości fizykochemicznych modyfikowanych węgli (struktury porowatej i stopnia utlenienia powierzchni) z ich pojemnością adsorpcyjną w stosunku do obu substancji. Za wyborem utleniacza w postaci  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  przemawiała jego duża skuteczność, łatwość prowadzenia procesu i stosunkowo niewielka szkodliwość (rozpada się do jonów  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ ), w porównaniu do najczęściej stosowanych utleniaczy – stężonego kwasu azotowego(V) czy ozonu. Z kolei użyty w pracy sferyczny węgiel aktywny, w porównaniu do powszechnie stosowanych w badaniach adsorpcyjnych węgli granulowanych i pyłowych, był wykorzystywany bardzo rzadko.

### Metody badań

Wszystkie zastosowane w eksperymentach odczynniki chemiczne pochodziły z firmy Avantor Performance Materials i charakteryzowały się wysoką czystością. W badaniach wykorzystano sferyczny węgiel aktywny typu SCN-M, uzyskany z Instytutu Sorpcji i Problemów Endoekologii w Kijowie [25]. Węgiel ten został otrzymany z kopolimeru winylopirydyny i diwinylobenzenu w postaci gładkich i twardych sferycznych granul o jednorodnych rozmiarach, wdrożony do produkcji przemysłowej w Zakładzie Preparatów Medycznych na Ukrainie i stosowany do oczyszczania krwi (detoksykacja). Węgiel wyjściowy, oznaczony symbolem SCN, został następnie poddany modyfikacjom – utlenieniu nadtlendiosiarczanem(VI) diamonu w różnych warunkach. Procedura ta polegała na wytrąsaniu w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  węgla o masie  $1 \text{ g}$  w  $10 \text{ cm}^3$  roztworu

Dr hab. L. Dąbek: Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Katedra Technologii Wody i Ścieków, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce  
[ldabek@tu.kielce.pl](mailto:ldabek@tu.kielce.pl)

Dr hab. K. Kuśmierk, prof. dr hab. inż. A. Świątkowski: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. gen. Witolda Urbanowicza 2, 00-908 Warszawa  
[krzysztof.kusmierk@wat.edu.pl](mailto:krzysztof.kusmierk@wat.edu.pl), [andrzej.swiatkowski@wat.edu.pl](mailto:andrzej.swiatkowski@wat.edu.pl)

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  lub  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  przez 30 min lub 60 min. W ten sposób otrzymano cztery zmodyfikowane węgle aktywne oznaczone symbolami: SCN-0,1-30, SCN-0,1-60, SCN-1,0-30 oraz SCN-1,0-60. Po modyfikacji węgle zostały wielokrotnie przepłukane wodą destylowaną, a następnie wysuszone, najpierw w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  przez 24 h, a później w suszarce próżniowej w temperaturze  $110^\circ\text{C}$  do uzyskania stałej masy.

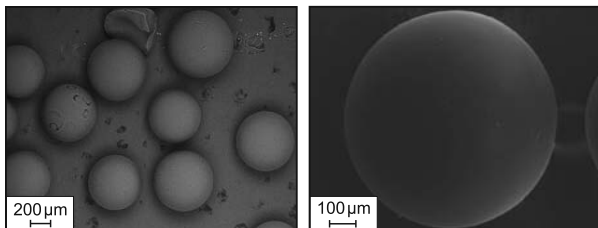
Do charakteryzacji węgla wyjściowego oraz węgla modyfikowanych wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy Quanta 250 FEG oraz analizator elementarny Vario MICRO Cube. Do wyznaczenia struktury porowatej oraz stopnia polarności powierzchni uzyskanych węgla aktywnych wykorzystano izotermę adsorpcji par benzenu i pary wodnej wyznaczone z użyciem aparatu DVS Advantage (Surface Measurement Systems).

Wszystkie badania dotyczące adsorpcji fenolu i jonów miedzi(II) z roztworów wodnych prowadzono w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Izotermę adsorpcji fenolu wyznaczono przez przygotowanie serii roztworów ( $V=40 \text{ cm}^3$ ) o stężeniach z zakresu  $70\div 200 \text{ mg/dm}^3$ , które wprowadzono do kolb Erlenmeyera zawierających po  $0,02 \text{ g}$  węgla aktywnego. Zawartość kolb mieszano z prędkością  $200 \text{ obr./min}$  przez 24 h. Do oznaczania stężenia fenolu w roztworach wodnych zastosowano metodę spektrofotometrii UV-Vis (Varian Carry 3E). W celu zbadania adsorpcji jonów miedzi(II) do kolb Erlenmeyera wprowadzono po  $50 \text{ cm}^3$  roztworu azotanu miedzi o stężeniu  $5 \text{ mg/dm}^3$ , a następnie różne ilości adsorbentu ( $0,05\div 0,45 \text{ g}$ ). Zawartość kolb mieszano na wstrząsarce laboratoryjnej przez 24 h z prędkością  $200 \text{ obr./min}$ . Do ilościowego oznaczania jonów metalu w roztworach wodnych wykorzystano spektrofotometr NOVA 60 firmy MERCK oraz gotowe testy MERCK Spectroquant nr 14767.

## Wyniki badań i dyskusja

### Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych

Zdjęcia sferycznego węgla aktywnego SCN, wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) przy dwóch różnych powiększeniach, przedstawiono na rysunku 1. Analiza elementarna próbek węgla aktywnych pozwoliła na określenie ich składu pierwiastkowego – zawartości węgla, azotu, wodoru i siarki (bezpośrednio) oraz tlenu (pośrednio, z różnicy). Ze składu pierwiastkowego węgla (tab. 1) wynika, że sferyczny węgiel aktywny SCN, w porównaniu do klasycznych węgla aktywnych, zawierał stosunkowo dużą ilość azotu (pochodzącego z prekursora). Analizując wpływ zastosowanej modyfikacji (utleniania) na skład chemiczny materiału węglowego stwierdzono wyraźne prawidłowości – zawartości azotu i wodoru pozostały na praktycznie stałym poziomie, węgiel utleniany



Rys. 1. Zdjęcia SEM wyjściowego sferycznego węgla aktywnego SCN

Fig. 1. SEM images of the non-modified spherical activated carbon SCN

Tabela 1. Wyniki analizy elementarnej preparatów sferycznego węgla aktywnego

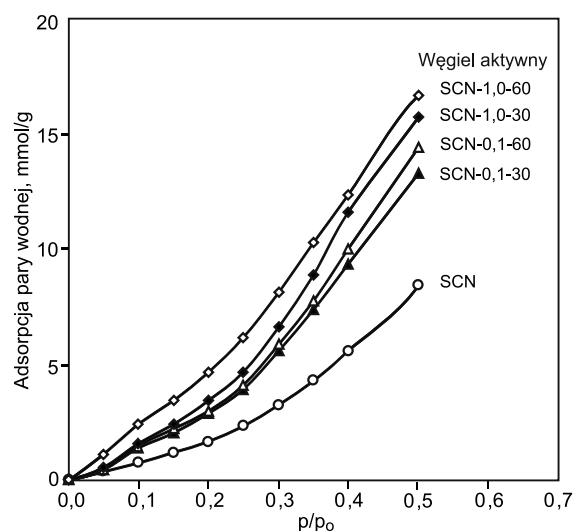
Table 1. Results of the elementary analysis of the spherical activated carbon samples

Węgiel aktywny	C, % wag.	N, % wag.	H, % wag.	S, % wag.	O, % wag*.
SCN	94,26	2,07	1,22	0,27	2,18
SCN-0,1-30	87,77	1,92	1,62	1,58	7,11
SCN-0,1-60	86,74	2,03	1,57	1,60	8,06
SCN-1,0-30	84,33	1,97	1,77	1,52	10,41
SCN-1,0-60	82,53	2,04	1,67	1,67	12,09

\*wartość obliczona z bilansu masy

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  zawierały średnio pięciokrotnie więcej siarki pierwiastkowej niż węgiel wyjściowy (najprawdopodobniej na skutek niepełnego odmycia utleniacza) oraz zawartość tlenu zwiększała się sukcesywnie wraz z zastosowaniem coraz to bardziej restrykcyjnych warunków utleniania – wydłużenia czasu utleniania i stężenia utleniacza. Wyjściowy węgiel aktywny SCN zawierał tlen w ilości 2,2%, podczas gdy węgiel SCN-1,0-60, utleniany przez godzinę 1-molowym  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , zawierał go prawie sześciokrotnie więcej (12,09%).

W przypadku podobnego węgla aktywnego typu SCN wcześniej stwierdzono [26], że wydłużanie czasu utleniania jego powierzchni (do 2 h) stężonym kwasem azotowym(V) prowadziło do zwiększania ilości tlenu związanego z powierzchnią, głównie w postaci tlenowych grup kwasowych. Większa zawartość tlenu, a więc w praktyce większa zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych, powodowała zwiększenie hydrofilowości powierzchni adsorbentu [27]. Potwierdziły to przedstawione na rysunku 2 izotermę adsorpcji pary wodnej, których kolejność na wykresie ściśle korelowała ze stopniem utlenienia powierzchni węgla aktywnego.



Rys. 2. Izotermę adsorpcji pary wodnej na preparatach sferycznego węgla aktywnego

Fig. 2. Adsorption isotherms of water vapor on the spherical activated carbon samples

Na podstawie uzyskanych izoterm wyznaczono liczbę pierwotnych centrów adsorpcji  $\text{H}_2\text{O}$  ( $a_0$ ), która pozwoliła dodatkowo scharakteryzować powierzchnię adsorbentu, to jest oszacować stopień jej polarności. Większa liczba pierwotnych centrów adsorpcji  $\text{H}_2\text{O}$  świadczyła o większej

polarności powierzchni. Do jej wyznaczenia posłużono się równaniem Dubinina-Sierpńskiego [28]:

$$a = \frac{a_0 c h}{1 - c h} \quad (1)$$

w postaci liniowej:

$$\frac{h}{a} = \frac{1}{a_0 c} - \frac{1}{a_0} h \quad (2)$$

w której:

$h$  – ciśnienie względne ( $p/p_0$ )

$a$  – wartość adsorpcji, mmol/g

$c$  – stała równania równa stosunkowi stałych kinetycznych

$a_0$  – liczba pierwotnych centrów adsorpcji H<sub>2</sub>O, mmol/g

Wartości  $a_0$  zostały wyznaczone na podstawie współczynników nachylenia prostych uzyskanych z zależności  $h/a=f(h)$  w zakresie  $p/p_0=0,2\div 0,5$  wyznaczonych metodą najmniejszych kwadratów. Obliczone wartości  $a_0$  oraz stałej  $c$ , a także współczynnika korelacji ( $R^2$ ) w przypadku poszczególnych węgli przedstawiono w tabeli 2. Wartości  $a_0$ , a tym samym polarność powierzchni poszczególnych sferycznych węgli aktywnych, zwiększały się wraz ze stopniem ich utlenienia.

Tabela 2. Parametry równania Dubinina-Sierpńskiego opisujące adsorpcję pary wodnej na preparatach sferycznego węgla aktywnego

Table 2. The Dubinin-Serpinsky equation parameters for adsorption of water vapor on the spherical activated carbon samples

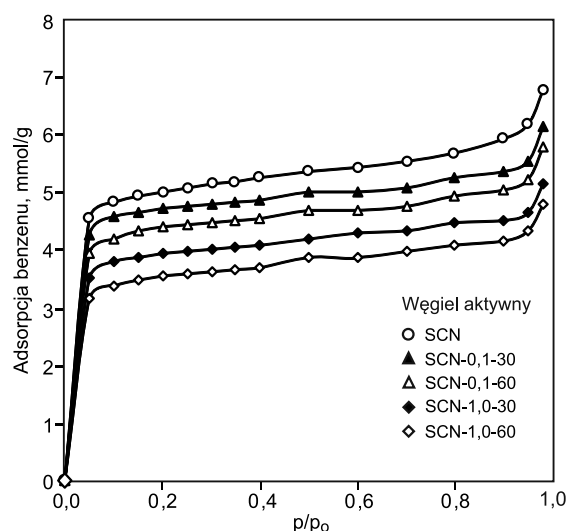
Węgiel aktywny	$a_0$ , mmol/g	$c$	$R^2$
SCN	4,67	1,30	0,961
SCN-0,1-30	7,33	1,31	0,985
SCN-0,1-60	9,03	1,28	0,948
SCN-1,0-30	10,46	1,26	0,943
SCN-1,0-60	13,12	1,24	0,983

Wzrostowi stopnia utlenienia powierzchni węgla aktywnego towarzyszy z reguły zmniejszenie jego porowatości. Wartości powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ) wszystkich pięciu sferycznych węgli aktywnych zostały wyznaczone na podstawie przedstawionych na rysunku 3 izoterm adsorpcji par benzenu z wykorzystaniem równania Brunauer-Emmetta-Tellera [1]. Podobny kształt izoterm adsorpcji benzenu zaprezentowano w pracy [29]. Wartości  $S_{BET}$ , jak również całkowitej objętości porów ( $V_c$ ) i objętości mikroporów ( $V_{mi}$ ) przedstawiono w tabeli 3. Jak można zauważyć, wraz ze wzrostem stopnia utlenienia węgla aktywnego zmniejszała się jego powierzchnia właściwa, od 1058 m<sup>2</sup>/g – w przypadku węgla wyjściowego SCN do 738 m<sup>2</sup>/g – w przypadku węgla SCN-1,0-60.

Tabela 3. Struktura porowata preparatów sferycznego węgla aktywnego

Table 3. Porous structure of the spherical activated carbon samples

Węgiel aktywny	$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_c$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{mi}$ , cm <sup>3</sup> /g
SCN	1058	0,551	0,470
SCN-0,1-30	975	0,494	0,440
SCN-0,1-60	893	0,466	0,409
SCN-1,0-30	816	0,414	0,365
SCN-1,0-60	738	0,386	0,329



Rys. 3. Izotermy adsorpcji benzenu na preparatach sferycznego węgla aktywnego

Fig. 3. Adsorption isotherms of benzene on the spherical activated carbon samples

### Adsorpcja z roztworów wodnych

Preparaty węgla aktywnego (wyjściowy i zmodyfikowane) zostały wykorzystane jako adsorbenty do usuwania fenolu i jonów miedzi(II) z roztworów wodnych. Izotermy adsorpcji ( $q_e=f(C_e)$ ) obu adsorbatów przedstawiono na rysunku 4. Ilość adsorbentu, która uległa adsorpcji na powierzchni węgla aktywnego ( $q_e$ ) obliczono z zależności:

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

w której:

$q_e$  – wartość adsorpcji, mg/g

$C_0$  – stężenie początkowe adsorbentu w roztworze, mg/dm<sup>3</sup>

$C_e$  – stężenie równowagowe po 24 h, mg/dm<sup>3</sup>

$V$  – objętość roztworu, dm<sup>3</sup>

$m$  – masa węgla aktywnego, g

Do opisu i interpretacji uzyskanych izoterm eksperymentalnych zastosowano dwa najpopularniejsze modele:

– równanie Freundlicha [30]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

w którym:

$K_F$  – stała równania Freundlicha, (mg/g)(dm<sup>3</sup>/mg)<sup>1/n</sup>

$n$  – wykładnik równania

– równanie Langmuira [31]:

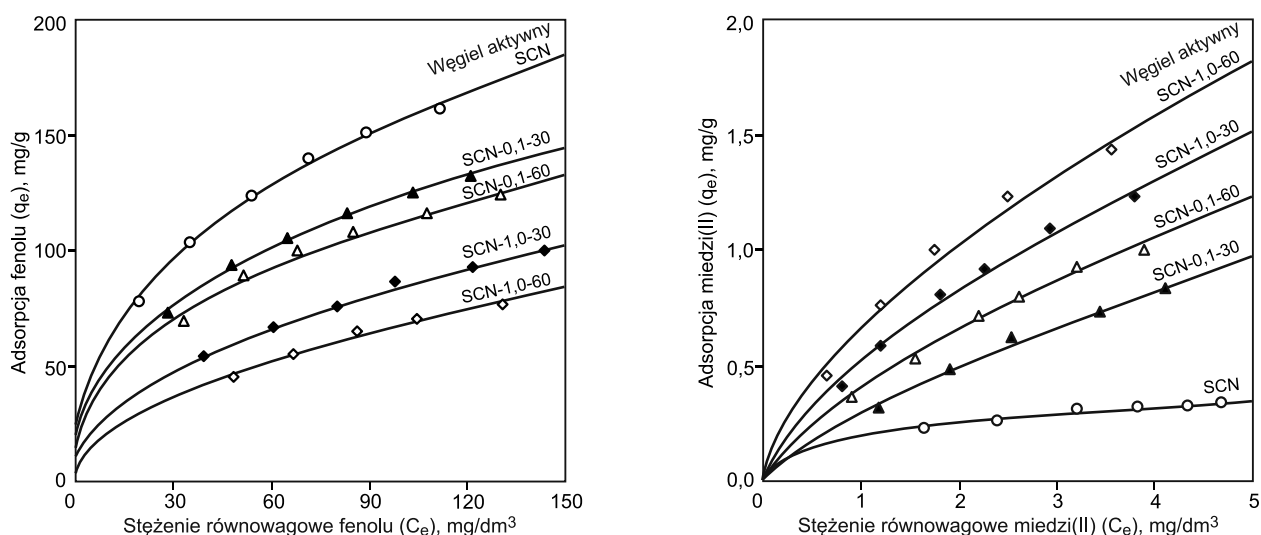
$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

w którym:

$q_m$  – maksymalna pojemność adsorpcyjna, mg/g

$b$  – stała równania, dm<sup>3</sup>/mg

Parametry równań charakteryzujące adsorpcję obu adsorbatów zostały wyznaczone z regresji krzywoliniowej w programie Origin Pro 7.5 i przedstawione w tabeli 4. Współczynniki korelacji  $R^2$ , które dają informacje na temat stopnia dopasowania modelu teoretycznego do danych eksperymentalnych pokazują, że oba zastosowane modele dobrze opisywały adsorpcję adsorbatów, przy czym nieco lepsze dopasowanie (większe wartości  $R^2$ ) uzyskano w przypadku równania izoterm Freundlicha.



Rys. 4. Izotermi adsorpcji fenolu i jonów miedzi(II) z roztworów wodnych na preparatach sferycznego węgla aktywnego (linie ciągłe – izotermi Freundlicha)

Fig. 4. Adsorption isotherms of phenol and copper(II) ions from aqueous solutions on the spherical activated carbon samples (continuous lines – Freundlich isotherms)

Tabela 4. Parametry równań Langmuira i Freundlicha opisujących adsorpcję fenolu i jonów miedzi(II) na preparatach sferycznego węgla aktywnego

Table 4. The Langmuir and Freundlich isotherm equation parameters for adsorption of phenol and copper(II) ions on the spherical activated carbon samples

Węgiel aktywny	Równanie Langmuira			Równanie Freundlicha		
	$q_m$ , mg/g	$b$ , dm <sup>3</sup> /mg	$R^2$	$K_F$ , (mg/g)(dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	$1/n$	$R^2$
fenol						
SCN	212,7	0,027	0,993	23,790	0,410	0,998
SCN-0,1-30	175,4	0,024	0,995	19,600	0,399	0,997
SCN-0,1-60	169,5	0,021	0,994	17,790	0,402	0,995
SCN-1,0-30	149,2	0,013	0,994	9,456	0,476	0,994
SCN-1,0-60	138,9	0,011	0,989	5,965	0,528	0,991
jony miedzi(II)						
SCN	0,457	0,564	0,982	0,186	0,381	0,994
SCN-0,1-30	2,237	0,143	0,992	0,295	0,739	0,996
SCN-0,1-50	2,358	0,193	0,991	0,399	0,697	0,995
SCN-1,0-30	2,585	0,243	0,990	0,519	0,666	0,994
SCN-1,0-60	2,652	0,336	0,981	0,673	0,618	0,997

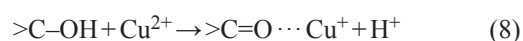
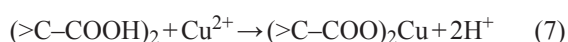
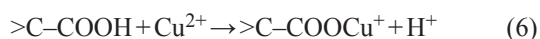
Prace dotyczące adsorpcji fenolu na węglach aktywnych dość dobrze wyjaśniły mechanizm jego adsorpcji. Proces ten zachodzi na skutek oddziaływań dyspersyjnych typu  $\pi$ - $\pi$ , tworzenia wiązań wodorowych, tworzenia kompleksów akceptorowo-donorowych oraz na skutek częściowej chemisorpcji i polimeryzacji [32]. Na wartość adsorpcji wpływa zarówno struktura porowata węgla aktywnego, jak i chemia jego powierzchni. Doskonale pokazały to wyniki przedstawione w tabeli 3. Najlepszym adsorbentem okazał się węgiel wyjściowy SCN, fenol adsorbował się najsłabiej na węglu SCN-1,0-60, charakteryzującym się zarówno najmniejszą powierzchnią właściwą, jak i największą zawartością tlenu. Obliczone stałe równań Freundlicha ( $K_F$ ) i Langmuira ( $q_m$ ), obrazujące wartość adsorpcji, zmniejszały się w kolejności węgla: SCN > SCN-0,1-30 > SCN-0,1-60 > SCN-1,0-30 > SCN-1,0-60 i były one ściśle skorelowane zarówno ze strukturą porowatą węgla aktywnych, jak i stopniem ich utlenienia. Adsorpcja fenolu zmniejszała się sukcesywnie wraz ze zmniejszającą się

powierzchnią właściwą adsorbentów oraz zwiększającą się polarnością ich powierzchni, wynikającą z przyrostu ilości tlenowych grup funkcyjnych. Zwiększenie ilości kwasowych grup tlenowych (przede wszystkim karboksylowych) na powierzchni węgla aktywnego, jak sugerują autorzy pracy [4], zmniejsza gęstość elektronową pierścieni matrycy węglowej, utrudniając tworzenie wiązań  $\pi$ - $\pi$  między warstwami grafitowymi powierzchni adsorbentu i pierścieniem aromatycznym fenolu. Dodatkowo, duże objętościowo kwasowe grupy funkcyjne mogą blokować wejście cząsteczek adsorbentu do wąskich mikroporów. Efekt może być jeszcze wzmocniony przez gromadzenie się cząsteczek wody dookoła polarnych, kwasowych grup powierzchniowych, co dodatkowo zmniejsza pojemność adsorpcyjną węgli aktywnych [10].

Zupełnie odmienna sytuacja miała miejsce w przypadku adsorpcji jonów metalu. Najmniejszą pojemnością adsorpcyjną w stosunku do jonów Cu(II) charakteryzował się węgiel wyjściowy (nieutleniony), w przypadku którego



wyznaczona eksperymentalnie wartość  $q_m$  wynosiła 0,457 mg/g. Już modyfikacja węgla aktywnego w najbardziej łagodnych warunkach (utlenianie 0,1 mol/dm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> przez 30 min) radykalnie zwiększyła jego zdolności adsorpcyjne w stosunku do jonów Cu(II) ( $q_m=2,237$  mg/g). Dalsze modyfikacje, takie jak wydłużenie czasu utleniania i zwiększenie stężenia utleniacza, polepszyły skuteczność adsorpcji już w mniejszym stopniu. Szeregując węgle aktywne według ich wzrastającej pojemności adsorpcyjnej w stosunku do jonów Cu(II) można je ustawić w kolejności: SCN < SCN-0,1-30 ≤ SCN-0,1-60 ≤ ≤ SCN-1,0-30 ≤ SCN-1,0-60. W porównaniu do fenolu, adsorpcja jonów miedzi(II) zwiększała się wraz ze wzrostem stopnia utlenienia powierzchni węgla (wraz ze zwiększeniem jej polarności) i to mimo spadku jego powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ). Sugeruje to, że adsorpcja jonów metalu zachodzi według zupełnie innego mechanizmu niż adsorpcja związku organicznego. Dostępne opracowania naukowe dotyczące adsorpcji jonów Cu(II) na utlenionych węglach aktywnych [14–16] wskazują na jonowymienny mechanizm ich usuwania z wody. Najważniejszy wpływ na adsorpcję jonów metalu mają kwasowe grupy tlenowe (karboksylowe, laktonowe i fenolowe) na powierzchni węgla aktywnego. Grupy te, ulegając jonizacji, umożliwiają zachodzenie reakcji jonowymiennych między znajdującymi się na powierzchni węgla jonami H<sup>+</sup> i obecnymi w roztworze jonami Cu(II), według schematu [14]:



## Wnioski

Badania adsorpcji modelowych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych – fenolu i jonów miedzi(II) – z roztworów wodnych na sferycznym węglu aktywnym (SCN) utlenianym nadtlendiosiarczanem(VI) diamonu wykazały, że:

- ♦ zawartość tlenu i towarzyszący jej wzrost polarności powierzchni węgla zwiększały się sukcesywnie wraz z wydłużeniem czasu utleniania i zwiększaniem stężenia utleniacza,

- ♦ wraz ze zwiększaniem stopnia utlenienia węgla aktywnego obserwowano zmniejszanie wartości jego powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ),

- ♦ adsorpcję fenolu i jonów miedzi(II) można opisać modelami izoterm Freundlicha i Langmuira, przy czym nieco lepiej proces ten opisywało równanie izoterm adsorpcji Freundlicha,

- ♦ adsorpcja fenolu zmniejszała się wraz ze wzrostem stopnia utlenienia węgla, a więc wraz ze wzrostem polarności powierzchni adsorbentu oraz zmniejszaniem jego powierzchni właściwej,

- ♦ adsorpcja jonów miedzi(II) zwiększała się wraz ze wzrostem stopnia utlenienia powierzchni węgla aktywnego, wskazując na jonowymienny charakter tego procesu,

- ♦ nadtlendiosiarczan(VI) diamonu okazał się bardzo skutecznym utleniaczem, gdyż nawet utlenianie w najbardziej łagodnych warunkach (stężenie 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, czas 30 min) dało znaczące zwiększenie ilości związanego tlenu (ok. 3,4-krotnie) oraz znaczące zwiększenie ilości adsorbowanych jonów miedzi(II), przy stosunkowo niedużym zmniejszeniu ilości adsorbowanego fenolu.

## LITERATURA

1. R. C. BANSAL, M. GOYAL: Adsorpcja na węglu aktywnym. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
2. J. S. MATTSON, H. B. MARK, Jr., M. D. MALBIN, W. J. WEBER, Jr., J. C. CRITTENDEN: Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science* 1969, Vol. 31, No. 1, pp. 116–130.
3. O. P. MAHAJAN, C. MORENO-CASTILLA, P. L. WALKER JR.: Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water. *Separation Science and Technology* 1980, Vol. 15, No. 10, pp. 1733–1752.
4. I. I. SALAME, T. J. BANDOSZ: Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, Vol. 264, No. 2, pp. 307–312.
5. B. ÖZKAYA: Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials* 2006, Vol. B129, pp. 158–163.
6. V. FIERRO, V. TORNE-FERNANDEZ, D. MONTANE, A. CELZARD: Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, Vol. 111, No. 1–3, pp. 276–284.
7. B. H. HAMEED, A. A. RAHMAN: Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 160, No. 2–3, pp. 576–581.
8. U. BEKER, B. GANBOLD, H. DERTLI, D. D. GUBAYIR: Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management* 2010, Vol. 51, No. 2, pp. 235–240.
9. E. LORENC-GRABOWSKA, K. TORCHAŁA, J. MACHNIKOWSKI: Usuwanie fenolu na węglach aktywnych otrzymanych z paku antracenowego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2013, vol. 16, nr 3, ss. 303–312.
10. L. DĄBEK: Zastosowanie sorpcji i zaawansowanego utleniania do usuwania fenoli i ich pochodnych z roztworów wodnych. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2015, vol. 17, ss. 616–645.
11. K. KUŚMIEREK, A. ŚWIĄTKOWSKI, K. SKRZYPCZYŃSKA, S. BŁAŻEWICZ, J. HRYNIEWICZ: The effects of the thermal treatment of activated carbon on the phenols adsorption. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2017, Vol. 34, No. 4, pp. 1081–1090.
12. A. BIAŁEK, K. KUŚMIEREK, A. ŚWIĄTKOWSKI: Adsorpcja i desorpcja fenolu, 2,4-dichlorofenolu i kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z roztworów wodnych na węglach aktywnych. *Przemysł Chemiczny* 2017, vol. 96, nr 10, ss. 2140–2144.
13. A. DĄBROWSKI, P. PODKOŚCIELNY, Z. HUBICKI, M. BARCZAK: Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere* 2005, Vol. 58, No. 8, pp. 1049–070.
14. S. BINIAK, M. PAKUŁA, G. S. SZYMAŃSKI, A. ŚWIĄTKOWSKI: Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution. *Langmuir* 1999, Vol. 15, No. 18, pp. 6117–6122.
15. J. P. de MESQUITA, P. B. MARTELLI, H. de FÁTIMA GORGULHO: Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2006, Vol. 17, No. 6, pp. 1133–1143.
16. T. LUPASCU, G. PETUKHOVA, M. CIOBANU, V. BOTSANA: Adsorption of the Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions on the active carbon oxidized with hydrogen peroxide and impregnated with nitrogen-containing compounds. *Russian Chemical Bulletin* 2008, Vol. 57, No. 12, pp. 2467–2471.
17. D. D. MILENKOVIĆ, M. M. MILOSAVLJEVIĆ, A. D. MARINKOVIĆ, V. R. DOKIĆ, J. Z. MITROVIĆ, A. L. J. BOJIĆ: Removal of copper(II) ion from aqueous solution by high-porosity activated carbon. *Water SA* 2013, Vol. 39, No. 4, pp. 515–522.

18. H. LIU, S. FENG, N. ZHANG, X. DU, Y. LIU: Removal of Cu(II) ions from aqueous solution by activated carbon impregnated with humic acid. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 2014, Vol. 8, No. 3, pp. 329–336.
19. J. SONG, R. ZHANG, K. LI, B. LI, C. TANG: Adsorption of copper and zinc on activated carbon prepared from *Typha latifolia* L. *Clean – Soil, Air, Water* 2015, Vol. 43, No. 1, pp. 79–85.
20. H. DEMIRAL, C. GUNGOOR: Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production* 2016, Vol. 124, pp. 103–113.
21. F. FU, Q. WANG: Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 2011, Vol. 92, No. 3, pp. 407–418.
22. T. Y. KIM, S. Y. CHO, S. J. KIM: Adsorption equilibrium and kinetics of copper ions and phenol onto modified adsorbents. *Adsorption* 2011, Vol. 17, No. 1, pp. 135–143.
23. Q. LIU, B. YANG, L. ZHANG, R. HUANG: Simultaneous adsorption of phenol and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by activated carbon/chitosan composite. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2014, Vol. 31, No. 9, pp. 1608–1615.
24. L. DĄBEK, K. KUŚMIEREK, A. ŚWIĄTKOWSKI, U. JAWORSKA: Ocena właściwości adsorpcyjnych granulowanego węgla aktywnego po kilkuletniej eksploatacji w zakładzie oczyszczania wody (Adsorption capacity assessment of granular active carbon after several years of operation in a water treatment plant). *Ochrona Środowiska* 2016, vol. 38, nr 4, ss. 53–56.
25. J. LAHAYE, G. NANSE, A. BAGREEV, V. STRELKO: Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers. *Carbon* 1999, Vol. 37, No. 4, pp. 585–590.
26. M. PAKUŁA, S. BINIAK, A. ŚWIĄTKOWSKI, S. NEFFE: Influence of progressive surface oxidation of nitrogen-containing carbon on its electrochemical behaviour in phosphate buffer solutions. *Carbon* 2002, Vol. 40, No. 11, pp. 1873–1881.
27. J. KAŹMIERCZAK, S. BINIAK, A. ŚWIĄTKOWSKI, K.-H. RADEKE: Interdependence of different parameters characterizing the chemistry of an activated carbon surface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1991, Vol. 87, No. 21, pp. 3557–3561.
28. M. M. DUBININ, E. D. ZAVERINA, V. V. SERPINSKY, The sorption of water vapour by active carbon. *Journal of the Chemical Society* 1955, pp. 1760–1766.
29. S. ROSIŃSKI, D. LEWIŃSKA, W. PIĄTKIEWICZ: Application of mass transfer coefficient approach for ranking of active carbons designed for hemoperfusion. *Carbon* 2004, Vol. 42, No. 11, pp. 2139–2146.
30. H. FREUNDLICH: Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1906, Vol. 57, S. 385–470.
31. I. LANGMUIR: The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society* 1916, Vol. 38, No. 11, pp. 2221–2295.
32. A. P. TERZYK, G. RYCHLIŃSKI, Mechanizmy adsorpcji fenoli roztworów wodnych na węglach aktywnych. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Politechnika Częstochowska, Białowieża 2006, ss. 120–127.

**Dabek, L., Kusmierek, K., Swiatkowski, A. Adsorption of Phenol and Copper(II) Ions on Spherical Activated Carbon Oxidized with Ammonium Persulfate. *Ochrona Srodowiska* 2018, Vol. 40, No. 4, pp. 3–8.**

**Abstract:** Adsorption of phenol and copper(II) ions from model aqueous solutions on spherical activated carbon oxidized with ammonium persulfate under various conditions was investigated. Elemental analysis and adsorption isotherms of water and benzene vapors were employed to assess the extent of modifications of the activated carbon surface. It was demonstrated that adsorption of phenol and Cu(II) ions from aqueous solutions could be well described by the Freundlich and Langmuir isotherm models. Adsorption of phenol decreased with the

increasing degree of carbon oxidation as well as its decreasing specific surface area. Adsorption of the Cu(II) ions increased with the increasing degree of carbon surface oxidation indicating an important role of acidic groups in adsorption of metal ions by ion-exchange mechanism. Furthermore, ammonium persulfate was demonstrated to be an efficient oxidizing agent as carbon oxidation under even the mildest conditions (0.1 mol/dm<sup>3</sup>, 30 min) led to a significant increase in the oxygen bound (about 3–4 times) as well as the Cu(II) ions adsorbed. The amount of the adsorbed phenol decreased only slightly.

**Keywords:** Water treatment, adsorption, phenol, copper(II), spherical activated carbon, oxidized activated carbon, ammonium persulfate.