

Aleksandra BAZAN-WOŹNIAK, Piotr NOWICKI, Robert PIETRZAK

PRACOWNIA CHEMII STOSOWANEJ, WYDZIAŁ CHEMII
UNIwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

WĘGLE AKTYWNE JAKO ADSORBENTY BARWNIKÓW ZASADOWYCH Z FAZY CIEKŁEJ

ACTIVATED CARBONS AS ADSORBENS OF BASIC DYES FROM THE LIQUID PHASE

Activated carbons are 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. In view of the above, careful purification of waste water from organic dyes before release back to the natural environment is very important. Carbon sorbents are usually obtained from the natural precursors of organic origin such as bituminous coals, brown coals, wood, cellulose, peat, fruit stones and peels. 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 hops and marigold as precursors of low cost activated carbons as well as characterization their sorption properties toward organic pollutants from liquid phase.

The initial materials were first subjected to carbonization process. This process was conducted at 700°C in a nitrogen atmosphere for 60 minutes. The chars were next subjected to physical activation at temperature of 700 and 800°C under a stream of carbon dioxide for 60 minutes. 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.

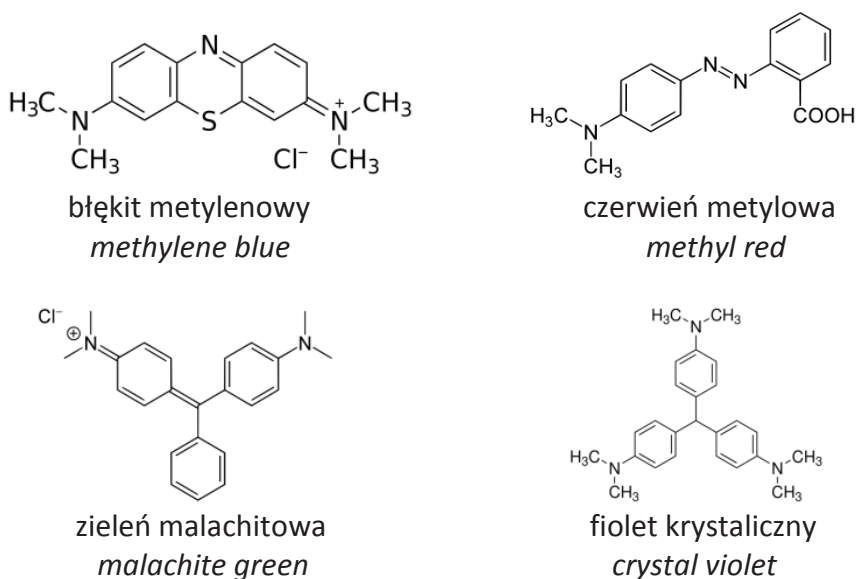
The results obtained in our study have proved that by means of physical activation of residue after supercritical extraction of raw plants is possible to obtain adsorbents with very high sorption capacity toward organic dyes. The results have also shown that future research should be aimed at the optimum choice of the temperature or time of pyrolysis and activation process in order to significantly improve the textural parameters of the activated carbons.

1. Wprowadzenie

Wody powierzchniowe używane do celów konsumpcyjnych są obecnie zanieczyszczane na skutek odprowadzania do rzek znacznych ilości ścieków przemysłowych i komunalnych [1,2], zawierających w swym składzie zarówno zanieczyszczenia organiczne jak i nieorganiczne. Ogromną grupę związków obecnych w wodach powierzchniowych i gruntowych stanowią aromatyczne barwniki organiczne. Nawet niewielkie stężenie tego typu barwników wpływa negatywnie na procesy życiowe organizmów wodnych. Dodatkowo, większość z nich charakteryzuje się wysoką toksycznością i mutagennością [3].

Błękit metylenowy należy do jednych z najpopularniejszych barwników wykorzystywanych w barwieniu drewna, wełny czy jedwabiu. Z kolei czerwień metylowa jest szeroko stosowana w przemyśle tekstylnym. W przypadku połknięcia/wdychania oba te związki powodują podrażnienia układu pokarmowego, oczu i skóry [1,3]. 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. Podobnie jak zieleń malachitowa do grupy syntetycznych barwników trifenylometanowych zaliczany jest fiolet krystaliczny. Pomimo, iż związek ten jest toksyczny, jest on szeroko stosowany jako środek bakteriobójczy, przeciwgrzybiczny czy dermatologiczny [4].

Szeroka gama barwników (Rys. 1) wykorzystywanych w różnego rodzaju gałęziach przemysłu zmusza do poszukiwania coraz to efektywniejszych metod oczyszczania wód z tego typu zanieczyszczeń. Procesy wykorzystywane w celu ich oczyszczania to m.in.: koagulacja, sedymentacja, filtracja, napowietrzanie, wymiana jonowa, procesy membranowe czy sorpcja [5,6]. Szerokie zastosowanie w oczyszczaniu ścieków znalazły również procesy adsorpcyjne, w których szczególną rolę odgrywają węgle aktywne [7].



Rys. 1. Wzory strukturalne barwników organicznych
 Fig. 1. Structural formulas of organic dyes

Terminem węgle aktywne określa się szeroką grupę adsorbentów węglowych składających się głównie z węgla pierwiastkowego. Wykazują one bardzo dobre właściwości sorpcyjne, dzięki dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, na którą składają się pory o różnej wielkości i kształcie. Prekursorem, czyli surowcem do wytwarzania węgla aktywnych, może być każdy materiał zawierający węgiel w połączeniach organicznych. Najczęściej stosowanymi prekursorami na skalę przemysłową są węgle kopalne, a także drewno i torf [7,8]. Tanim prekursorem do otrzymywania węgla aktywnych mogłyby okazać się odpady stanowiące pozostałości po ekstrakcji surowców roślinnych nadkrytycznym CO₂ [9]. Użycie tego typu materiałów znacznie obniżyłoby nie tylko koszty procesu otrzymywania węgla aktywnych, a również pozwoliłoby wyprodukować adsorbenty, który skutecznie będzie wiązać zanieczyszczenia z fazy ciekłej i gazowej.

2. Część doświadczalna

2.1 Cel pracy

Celem niniejszej pracy było otrzymanie węgla aktywnych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ szyszek chmielu i kwiatów nagietka oraz określenie przydatności uzyskanych sorbentów węglowych pod kątem usuwania ciekłych zanieczyszczeń organicznych takich jak: błękit metylenowy, czerwień metylowa, zieleń malachitowa i fiolet krystaliczny.

2.2 Preparatyka węgla aktywnych

Jako surowiec wyjściowy do otrzymania adsorbentów węglowych użyta została pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu (CH) i kwiatów nagietka (N) w postaci proszku o wielkości uziarnienia od 0,10 mm do 0,75 mm. Materiał wyjściowy poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w temperaturze 700°C. Proces prowadzono w kwarcowym 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 termostatowano przez 60 minut, a następnie chłodzono w przepływie azotu. Otrzymane karbonizaty CH7 i N7 poddano następnie aktywacji fizycznej (A) za pomocą ditlenku węgla. Temperatura aktywacji wynosiła 700 (A7) i 800°C (A8), przepływ CO₂ 250 ml/min, a czas termostatowania próbek 60 minut.

2.3 Metodyka badań

Analizę elementarną prekursora, otrzymanych karbonizatów i węgla aktywnych przeprowadzono za pomocą analizatora elementarnego Vario EL III firmy Elementar Analyssysteme. Zawartość popiołu określono zgonie z ASTM D2866-94 Standard (2004).

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 izotermi adsorpcji na badanym materiale z adsorpcją teoretyczną, uzyskaną dla tych samych wartości ciśnienia adsorbentu.

Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym oznaczono zgodnie z metodą Boehma [10]. Analiza polegała na odważeniu 0,25 g próbki i dodaniu odpowiednio 25 ml 0,1 mol/l 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 do zmiany zabarwienia.

Absorpcję barwników organicznych 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 mieszadle magnetycznym przez 24 godziny. 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 roztworów barwników po procesie adsorpcji mierzono przy długości fali 665 nm dla błękitu metylenowego, 443 nm dla czerwieni metylowej, 617 nm dla zieleni malachitowej i 590 nm dla fioleto krystalicznego.

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].

3. Wyniki

3.1 Analiza elementarna

Z danych przedstawionych w Tabeli 1 wynika, że użyte do badań materiały wyjściowe posiadają niski stopień uwęglenia, który czyni je niezbyt odpowiednim materiałem do pozyskiwania węgla aktywnych. W związku z powyższym pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu i kwiatów nagietka poddano procesowi karbonizacji w celu wzbogacenia prekursorów w węgiel pierwiastkowy. Jak widać otrzymane karbonizaty charakteryzują się znacznie większym udziałem węgla pierwiastkowego w stosunku do materiałów wyjściowych. Wzrostowi zawartości C^{daf} towarzyszy spadek udziału wodoru i tlenu oraz niewielki wzrost udziału siarki.

Aktywacja uzyskanych karbonizatów prowadzi do dalszych zmian w strukturze węglowej. Aktywacja fizyczna próbki CH7 w temperaturze 700 i 800°C przyczyniła się do spadku udziału węgla pierwiastkowego, co wynika najprawdopodobniej z nadmiernego zgazowania ziaren karbonizatu o czym świadczy wyraźny wzrost zawartości tlenu na skutek aktywacji.

Tabela 1. Skład elementarny prekursorów oraz otrzymanych karbonizatów i węgla aktywnych (% wag.)

Table 1. Elemental analysis of the precursors, chars and activated carbons obtained (wt. %)

Próbka	Popiół	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf*}
CH	7,5	47,4	9,6	4,8	0,1	38,1
N	9,0	49,0	11,3	3,3	0,1	36,3
CH7	26,2	82,8	3,9	4,1	0,2	9,0
N7	30,5	77,4	0,7	4,0	0,6	17,3
CH7A7	27,8	77,9	2,2	4,4	0,1	15,4
CH7A8	36,6	80,8	0,5	4,5	0,1	14,1
N7A7	38,0	82,8	0,6	4,7	0,5	11,4
N7A8	53,9	81,0	2,3	6,9	0,6	9,2

^{daf} - w przeliczeniu na substancję suchą i bezpopiołową, * z różnicy

Z kolei w przypadku węgla otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji kwiatów nagietka N7A7 i N7A8 można zaobserwować odwrotną zależność. Proces aktywacji przyczynia się także do zmian w zawartości N^{daf} . W przypadku wszystkich węgla aktywnych wzrost temperatury aktywacji z 700 do 800°C powoduje wzrost zawartości tego pierwiastka. Zawartość wodoru w otrzymanych węglach aktywnych waha się w przedziale od 0,5 do 2,3 % wag. Dalsza analiza danych zestawionych w Tabeli 1 pozwala stwierdzić, że otrzymane materiały węglowe charakteryzują się niską zawartością siarki, nie przekraczającą 0,6 % wag.

Na uwagę zasługuje również fakt, iż każdy z otrzymanych karbonizatów i węgla aktywnych charakteryzuje się bardzo wysoką zawartością popiołu. Zawartość substancji mineralnej kształtuje się bowiem na poziomie od 26,2 do 53,9 % wag.

3.2 Parametry teksturalne węgla aktywnych

Na podstawie wyników badań teksturalnych (Tabela 2) można stwierdzić, że aktywacja fizyczna nie pozwala na efektywne rozwinięcie struktury porowatej o czym świadczy fakt, iż powierzchnia właściwa otrzymanych węgla aktywnych mieści się w przedziale od 4 do 416 m²/g. Najsilniej rozwiniętą powierzchnią właściwą charakteryzuje się węgiel CH7A8 otrzymany na drodze aktywacji fizycznej próbki CH7 w temperaturze 800°C. Przyczyną mało korzystnych parametrów teksturalnych otrzymanych adsorbentów węglowych może być zbyt niska różnica temperatur pomiędzy procesem karbonizacji i aktywacji. Znaczna część porów może być również zablokowana przez substancje mineralną. Dalsza analiza danych zestawionych w Tabeli 2 pozwala stwierdzić, że podwyższenie temperatury aktywacji o 100°C, przyczynia się do wyraźnej poprawy parametrów teksturalnych otrzymanych węgla aktywnych.

Tabela 2. Parametry teksturalne węgla aktywnych
Table 2. Textural parameters of the activated carbons obtaine

Próbka	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	Udział mikroporów [cm ³ /g]	Średnia średnica porów [nm]
CH7A7	75	0,20	0,70	3,88
CH7A8	416	0,20	0,65	3,91
N7A7	4	0,01	0,20	17,71
N7A8	125	0,08	0,40	3,62

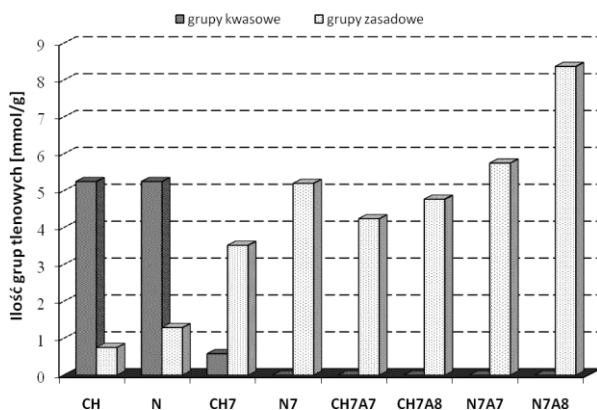
3.3 Właściwości kwasowo-zasadowe prekursorów oraz otrzymanych materiałów węglowych

W celu określenia właściwości kwasowo-zasadowych prekursorów, karbonizatów i węgla aktywnych wyznaczono zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym. Wyniki tych analiz przedstawiono na Rysunku 2.

Jak widać użyte do badań prekursorzy, charakteryzują się wyraźnie kwasowym charakterem powierzchni o czym świadczy zdecydowanie wyższa zawartość grup kwasowych, niż zasadowych. Procesy karbonizacji i aktywacji przyczyniają się jednak do wyraźnych zmian w ich właściwościach kwasowo-zasadowych. Karbonizat CH7 jako jedyny posiada na swojej powierzchni niewielką ilość grup funkcyjnych o charakterze kwasowym. Aktywacja fizyczna próbek CH7 i N7 sprzyja dalszemu generowaniu ugrupowań zasadowych.

Zawartość grup funkcyjnych o charakterze zasadowym dla otrzymanych węgli aktywnych mieści się w przedziale od 4,24 do 8,37 mmol/g. Ilość grup zasadowych zależy w znacznym stopniu od temperatury aktywacji. Świadczy o tym fakt, iż próbki aktywowane w temperaturze 800°C charakteryzują się wyższą zawartością grup zasadowych, niż analogiczne węgle aktywne uzyskane na drodze aktywacji w 700°C. Najwięcej tego typu ugrupowań posiada na swojej powierzchni węgiel N7A8, uzyskany z pozostałości po ekstrakcji nagietka.

Silnie zasadowy charakter materiałów węglowych aktywowanych za pomocą CO₂ wynika z faktu, iż tego typu aktywator w połączeniu z wysoką temperaturą aktywacji sprzyja generowaniu ugrupowań o zasadowym charakterze [11]. Ponadto, zasadowy charakter węgli aktywnych może być związany z wysoką zawartością substancji mineralnej w ich strukturze (Tabela 1), która ze względu na rodzaj występujących w niej związków (głównie tlenki i węglany metali) wykazuje z reguły charakter alkaliczny [12].



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

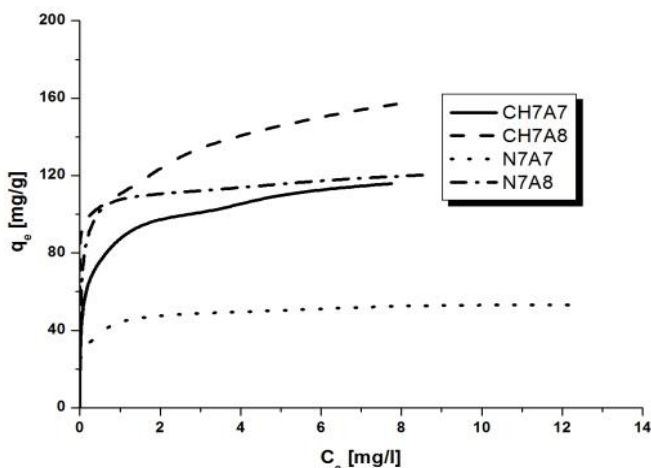
3.4 Zdolności sorpcyjne węgli aktywnych wobec barwników organicznych

Na podstawie danych przedstawionych w Tabeli 3 można stwierdzić, że otrzymane węgle aktywne charakteryzują się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec badanych barwników organicznych. Najskuteczniejszym adsorbentem wobec błękitu metylenowego i czerwieni metylowej okazał się węgiel CH7A8 otrzymany w wyniku aktywacji skarbonizowanej pozostałości po ekstrakcji szyszek chmielowych w temperaturze 800°C. Z kolei największą efektywnością w usuwaniu fioletu krystalicznego i zieleni malachitowej charakteryzuje się analogiczny węgiel (N7A8), dla którego prekursorem były pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej kwiatów nagietka. Wyższe pojemności sorpcyjne uzyskiwane przez próbki CH7A8 i N7A8 wynikają najprawdopodobniej z lepiej rozwiniętej powierzchni właściwej i struktury porowatej tych węgli (Tabela 2).

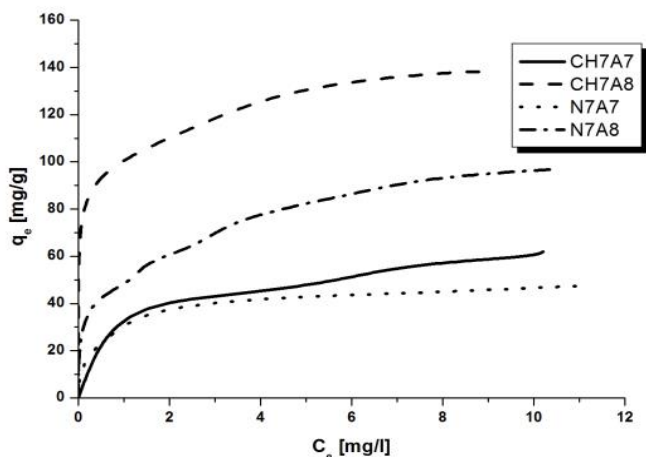
Tabela 3. Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych wobec barwników organicznych
 Table 3. Sorption properties of the activated carbons for the organic dyes

Próbka	Pojemność sorpcyjna [mg/g]			
	błękit metylenowy	czerwień metylowa	fiolet krystaliczny	zielen malachitowa
CH7A7	115,89	62,92	175,11	440,24
CH7A8	160,66	138,60	206,11	460,73
N7A7	53,14	47,62	155,91	425,46
N7A8	120,39	96,88	265,05	590,96

Analizując pojemności sorpcyjne można stwierdzić, że znacznie mniej korzystne wyniki uzyskano podczas adsorpcji czerwieni metylowej i błękitu metylenowego, bowiem ilość tych barwników zaadsorbowanych na węglach aktywnych. Mniejsza efektywność sorpcji w przypadku błękitu metylenowego i czerwieni metylowej mogła wynikać z faktu, iż barwniki o większej masie cząsteczkowej (zielen malachitowa i fiolet krystaliczny) adsorbowały się szybciej, a ich sorpcja miała miejsce głównie na powierzchni węgla aktywnych, podczas gdy cząsteczki czerwieni oraz błękitu (ze względu na mniejsze rozmiary) mogły się gromadzić wewnątrz porów adsorbentów. Dalsza analiza wyników przedstawionych w Tabeli 3 pozwala stwierdzić, iż znaczny wpływ na uzyskiwane pojemności sorpcyjne ma wariant obróbki termochemicznej. Podwyższenie temperatury aktywacji z 700 do 800°C powoduje wyraźny wzrost efektywności usuwania w przypadku wszystkich stosowanych barwników organicznych. Rysunki 3-6 przedstawiają równowagowe izotermie adsorpcji barwników organicznych na otrzymanych węglach aktywnych.

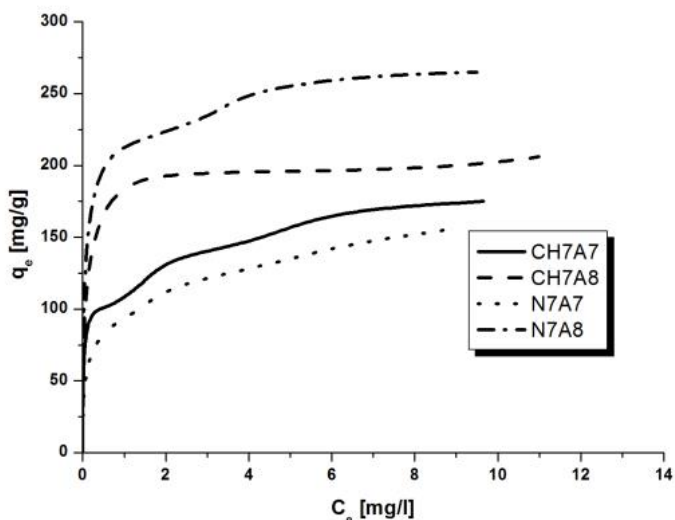


Rys. 3. Izotermie adsorpcji błękitu metylenowego
 Fig. 3. Adsorption isotherms of methylene blue onto activated carbons

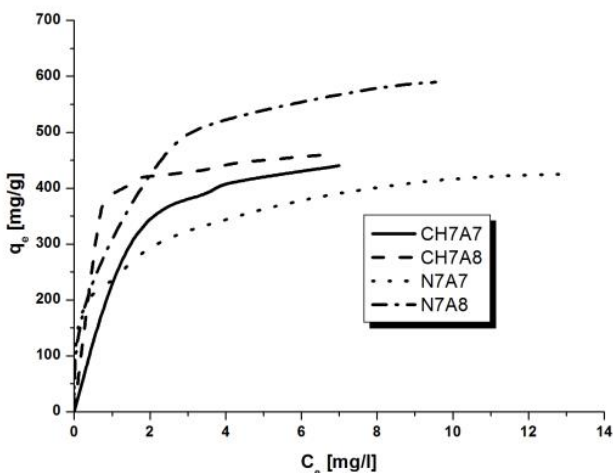


Rys. 4. Izotermy adsorpcji czerwieni metylowej
Fig. 4. Adsorption isotherms of methyl red onto activated carbons

Na podstawie analizy przebiegu tych izoterm można stwierdzić, że ilość zaadsorbowanych barwników znacznie zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworu barwnika. Jest to związane najprawdopodobniej z tym, że przy niskich stężeniach adsorpcja związków organicznych na powierzchni adsorbentu przebiega w sposób losowy. Z kolei przy wyższych stężeniach dochodzi do wypełnienia centrów aktywnych obecnych na powierzchni węgla aktywnych i całkowitego nasycenia powierzchni i/lub struktury porowatej adsorbentów.



Rys. 5. Izotermy adsorpcji fioletu krystalicznego
Fig. 5. Adsorption isotherms of crystal violet onto activated carbons



Rys. 6. Izotermy adsorpcji zieleni malachitowej
 Fig. 6. Adsorption isotherms of malachite green onto activated carbons

4. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że użyte do badań pozostałości po ekstrakcji szyszek chmielu i kwiatów nagietka nadkrytycznym CO_2 mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako prekursorzy do produkcji adsorbentów węglowych, wykazujących wysoką efektywność w usuwaniu barwników organicznych z roztworów wodnych. Wykazano, że pomimo słabo rozwiniętej powierzchni właściwej i struktury porowatej otrzymane węgle aktywne charakteryzują się wysokimi pojemnościami sorpcyjnymi wobec zanieczyszczeń organicznych o dość zróżnicowanej wielkości cząstek. Z przeprowadzonych badań wynika również, że wpływ na parametry teksturalne, właściwości kwasowo-zasadowe, a przede wszystkim zdolności sorpcyjne węgla aktywnych ma rodzaj użytego do badań prekursora oraz warunki termiczne procesu aktywacji. Uzyskane wyniki wykazały ponadto, iż niezbędna jest optymalizacja procesu wytwarzania adsorbentów, obejmująca dobór odpowiednich parametrów karbonizacji i aktywacji, w celu uzyskiwania węgla aktywnych o bardziej korzystnych parametrach teksturalnych.

Bibliografia

- 1) Isiuku, B.O., Horsfall, M. and Spiff, A.I. Removal of methyl red from aqueous solution by NaOH-activated cassava peels carbon in a fixed-bed column, Research. *Journal of Applied Sciences*, 2014, 9, 238-243
- 2) Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Karaca, M. and Kıranşan, 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
- 3) 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
- 4) Andersen, W.C., Turnipseed, S.B., Karbiwnyk, Ch.M., Lee, R.H., Clark, S.B., Rowe, W.D., Madson, M.R. and Miller, K.E. Multiresidue method for the triphenylmethane dyes in fish: Malachite green, crystal (gentian) violet, and brilliant green. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 637, 279-289
- 5) Ostolska, I. and Wiśniewska, M. Investigation of the colloidal Cr₂O₃ removal possibilities from aqueous solution using the ionic polyamino acid block copolymers. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 290, 69-77
- 6) Tokode, O.I. Prabhu, R., Lawton, L.A. and Robertson, P.K.J. Effect of controlled periodic-based illumination on the photonic efficiency of photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Catalysis*, 2012, 290, 138-142
- 7) Nowicki, P., Pietrzak, R. and Wachowska, H. Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation. *Catalysis Today*, 2010, 150, 107-114
- 8) 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
- 9) Bazan, A., Nowicki, P., Półrolniczak, 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
- 10) Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994, 32, 759-769
- 11) Bazan-Wozniak, A., Nowicki, P. and Pietrzak, R. 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
- 12) 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

