

Robert PIETRZAK, Aleksandra BAZAN-WOŹNIAK, Piotr NOWICKI

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

ODPADY PO EKSTRAKCJI NADKRYTYCZNYM CO₂ JAKO TANIE PREKURSORY DO PRODUKCJI ADSORBENTÓW ZANIECZYSZCZEŃ Z FAZY CIEKŁEJ

RESIDUES AFTER SUPERCRITICAL EXTRACTION WITH CO₂
AS CHEAP PRECURSORS OF ADSORBENTS
OF THE LIQUID PHASE POLLUTION

Development of industry and civilization unfortunately carries with it increasing pollution of air and water. The most oppressive compounds polluting the atmosphere are nitrogen oxides, sulfur and carbon oxides and volatile organic compounds. On the other hand, increasing use of surfactants, artificial fertilizers and other chemical substances contributes to pollution of the surface waters and groundwater. Because of the diversity and amount of hazardous substances the search for effective methods aimed at removal of such pollutants is of great importance for the protection of the natural environment.

Of particular interest are the methods based on adsorption as they have proved to be very successful. It would be the optimum solution to devise not only effective but also cheap adsorbent. It seems that there is such a possibility with the activated carbons obtained from natural biomass.

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

The starting materials were residue after supercritical extraction of hops, camomile and marigold. At the beginning, the precursors were subjected to carbonization process followed by physical activation with carbon dioxide. Some part of the precursors were also subjected to chemical activation with Na₂CO₃. The effect of different procedure of activation on the porous structure development, acidic-basic character of the surface as well as the sorption properties of the materials prepared toward organic pollutants were tested.

1. Wprowadzenie

Według P. Anastasa i J. Warnera pojęcie Zielona Chemia (Green Chemistry) oznacza „projektowanie produktów i procesów chemicznych, które zmniejszają lub eliminują użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji”. Rozwój Zielonej Chemii wynika z nadmiernego skażenia środowiska naturalnego różnego rodzaju zanieczyszczeniami. Zielona Chemia wymaga wprowadzenia nowoczesnych technologii, alternatywnych dróg syntezy związków chemicznych, które nie będą zagrażały środowisku naturalnemu, a także przyczynią się do zmniejszenia ilości powstających odpadów [1].

W założenia Zielonej Chemii wpisuje się proces ekstrakcji płynem nadkrytycznym. Obecnie stosuje się układy technologiczne, które wykorzystują właściwości płynów w stanie 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. Ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym pozwala na wyekstrahowanie substancji bioaktywnych przy jednoczesnym odseparowaniu ich od zanieczyszczeń. Ponadto w branży piwowarskiej stosuje się ekstrakty chmielowe. Na skalę przemysłową ekstrakt z chmielu otrzymywany jest w warunkach ekstrakcji nadkrytycznej [2]. Z kolei cennym źródłem olejów roślinnych są nasiona roślin jagodowych. Oleje te zawierają związki lipidowe o właściwościach antyutleniających, które stanowią pożądany surowiec dla przemysłu żywieniowego. Coraz częściej metodą pozyskiwania tego typu olejów jest właśnie ekstrakcja płynem w stanie nadkrytycznym [3,4].

W wyniku ekstrakcji surowców roślinnych w warunkach nadkrytycznych powstają jednak znaczne ilości odpadów, które muszą zostać zagospodarowane. Jedną z możliwości zagospodarowania tego typu odpadów jest produkcja adsorbentów węglowych [5,6]. Adsorbenty węglowe są powszechnie wykorzystywane do oczyszczania gazów odlotowych [7,8] czy też uzdatniania wody [9,10]. W związku z tym sorbenty węglowe (węgle aktywne) powinny odznaczać się wysoką pojemnością sorpcyjną, krótkim czasem przebiegu procesów adsorpcyjnych, czy też brakiem produktów ubocznych [11].

2. Część doświadczalna

2.1 Cel pracy

Celem niniejszej pracy było otrzymanie adsorbentów węglowych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ surowców roślinnych. W ramach pracy przeprowadzono charakterystykę właściwości fizykochemicznych i zdolności sorpcyjnych węgla aktywnych wobec organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń ciekłych.

2.2 Preparatyka węgla aktywnych

Prekursorami do otrzymywania węgla aktywnych były pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ szyszek chmielu (CH), koszyczków kwiatowych rumianku (R) i nagietka (N) w postaci proszku o wielkości uziarnienia od 0,10 do 0,85 mm. Materiały wyjściowe podzielono na dwie części z których pierwszą poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji. Proces prowadzono w reaktorze rurowym w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 170 ml/min. Prekursor ogrzewano od temperatury pokojowej do końcowej temperatury procesu pirolizy. Narost temperatury wynosił 10°C/min. Po osiągnięciu żądanej temperatury próbki termostatowano przez 60 minut. Otrzymane karbonizaty poddano aktywacji fizycznej (AF) za pomocą CO₂ (250 ml/min). Temperatura aktywacji wynosiła 800°C, a czas termostatowania 60 minut.

Drugą część materiałów wyjściowych poddano aktywacji chemicznej (AC) za pomocą Na₂CO₃ (stosunek wagowy prekursor - węglan sodu 1:2) w atmosferze azotu (przepływ 330 ml/min) w temperaturze 750°C, 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.

2.3 Metodyka badań

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) obliczono 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.

Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne o charakterze kwasowym i zasadowym oznaczono zgodnie z metodą Boehma [12].

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 mieszadle 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 i czerwieni metylowej 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 barwnika po procesie adsorpcji mierzono przy długości fali 665 nm dla błękitu metylenowego i 443 dla czerwieni metylowej. Ilość barwnika zaadsorbowanego na węglach aktywnych obliczono według wzoru:

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

gdzie:

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

W kolejnym etapie badań do analizy uzyskanych danych zastosowano dwa modele, a 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 :

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

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 - $1/n$. Logarytmiczna 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 węgli aktywnych wykonano zgodnie z Polską Normą PN-83/C-97555.04.

3. Wyniki

3.1 Parametry teksturalne węgla aktywnych

Na podstawie wyników przedstawionych w Tabeli 1 można stwierdzić, że parametry teksturalne otrzymanych węgla aktywnych są w dużej mierze uwarunkowane rodzajem użytego do badań prekursora oraz wariantem aktywacji. Powierzchnia właściwa próbek uzyskanych na drodze aktywacji fizycznej mieści się w przedziale 64 - 413 m²/g, natomiast dla adsorbentów uzyskanych w wyniku aktywacji chemicznej obejmuje przedział 327 - 897 m²/g. Najsilniej rozwiniętą powierzchnią właściwą i strukturą porowatą charakteryzują się węgle otrzymane na drodze aktywacji chemicznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu (CHAC) i koszyczków kwiatowych rumianku (RAC). Niestety, węgiel NAC otrzymany z kwiatów nagietka wykazuje zdecydowanie mniej korzystne parametry teksturalne w porównaniu z pozostałymi próbkami aktywowanymi chemicznie. Może to wynikać z faktu, iż zastosowany czynnik aktywujący lub też stosunek wagowy prekursor/węgiel sodu wynoszący 1:2 mógł okazać się niewystarczający do efektywnego rozwinięcia struktury porowatej. Dokładne wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga jednak dalszych badań.

W przypadku węgla aktywowanych za pomocą CO₂, najkorzystniejsze parametry teksturalne wykazuje węgiel dla którego prekursorem były pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu. Próbką CHAF charakteryzuje się ponad 6-krotnie większa powierzchnią właściwą niż analogiczny węgiel otrzymany z koszyczków kwiatowych rumianku (RAF) i ponad 2-krotnie większa w porównaniu z węglem otrzymanym z kwiatów nagietka (NAF).

Tabela 1. Parametry teksturalne węgla aktywnych
Table 1. Textural parameters of the activated carbons

Próbka	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	Udział mikroporów [cm ³ /g]	Średnia średnica porów [nm]
CHAF	413	0,20	0,70	3,88
RAF	64	0,06	0,50	3,71
NAF	206	0,12	0,33	3,79
CHAC	897	0,59	0,76	2,65
RAC	747	0,40	0,68	6,22
NAC	327	0,19	0,53	4,98

Z dalszej analizy danych zestawionych w Tabeli 1 wynika, że najbardziej mikroporowaty charakter tekstury posiada węgiel otrzymany na drodze aktywacji chemicznej szyszek chmielu dla którego mikropory stanowią 76 % wszystkich porów. Ponadto, na podstawie wartości średniej średnicy porów można stwierdzić, że pozostałą część porów stanowią małe mezopory. Przy czym największym ich udziałem charakteryzuje się węgiel NAF (67 %).

3.2 Właściwości kwasowo-zasadowe węgla aktywnych

Według danych przedstawionych w Tabeli 2 otrzymane węgle aktywne wykazują zróżnicowane właściwości kwasowo-zasadowe. Sumaryczna zawartość tlenowych grup funkcyjnych mieści się w przedziale 1,67 - 7,74 mmol/g, z kolei wartość pH obejmuje zakres 2,4 - 10,6. Jak wynika z Tabeli 2 rodzaj i ilość powierzchniowych grup tlenowych zależy od wariantu aktywacji oraz zastosowanego materiału wyjściowego.

Niezależnie od rodzaju użytego do badań prekursora wszystkie węgle aktywowane za pomocą CO₂ posiadają na swojej powierzchni wyłącznie ugrupowania o charakterze zasadowym. Największym ich udziałem charakteryzuje się próbka otrzymana z kwiatów nagietka. Węgiel ten posiada na swojej powierzchni aż 7,74 mmol/g zasadowych grup funkcyjnych.

Z kolei w przypadku adsorbentów otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych, obserwuje się wyraźną przewagę ugrupowań kwasowych nad zasadowymi. Przewagę ugrupowań funkcyjnych o charakterze kwasowym potwierdzają również wartości pH zestawione w Tabeli 2. Jak widać najbardziej kwasowy charakter powierzchni (pH = 2,4), a zarazem najwięcej kwasowych grup funkcyjnych (2,26 mmol/g) wykazuje węgiel NAC otrzymany na drodze aktywacji chemicznej kwiatów nagietka.

Tabela 2. Właściwości kwasowo-zasadowe węgla aktywnych
Table 2. Acidic-base properties of the activated carbons

Próbka	pH	Grupy kwasowe [mmol/g]	Grupy zasadowe [mmol/g]	Sumaryczna zawartość grup tlenowych [mmol/g]
CHAF	9,6	0,00	4,87	4,87
RAF	10,5	0,00	2,87	2,87
NAF	10,6	0,00	7,74	7,74
CHAC	4,8	1,86	0,00	1,86
RAC	5,9	1,54	0,13	1,67
NAC	2,4	2,26	0,09	2,35

3.3 Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych wobec barwników organicznych

Otrzymane węgle aktywne scharakteryzowano także pod kątem usuwania zanieczyszczeń organicznych z fazy ciekłej, reprezentowanych przez błękit metylenowy i czerwień metylową. Analizując uzyskane pojemności sorpcyjne (q_e) przedstawione w Tabelach 3 i 4 można stwierdzić, iż bardzo duży wpływ na sorpcję barwników organicznych ma zastosowany wariant aktywacji, a co za tym idzie parametry teksturalne materiałów węglowych. Najskuteczniejszym adsorbentem okazał się węgiel CHAC, który jest w stanie zaadsorbować 247,10 mg błękitu metylenowego i 230,97 mg czerwieni metylowej. Tak wysoka zdolność sorpcyjna jest najprawdopodobniej wynikiem dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej oraz struktury porowatej tego węgla. Z kolei najmniej efektywnym adsorbentem wobec stosowanych barwników okazał się węgiel RAF. Dane zebrane w Tabelach 3 i 4 pozwalają także stwierdzić, że węgle aktywne otrzymane na drodze aktywacji fizycznej, wykazują niższą efektywność w usuwaniu barwników organicznych z ich roztworów wodnych, w porównaniu z próbkami aktywowanymi chemicznie. Największą różnicę (niezależnie od zastosowanego barwnika) zaobserwowano w przypadku węgla CHAF i CHAC.

Dalsza analiza danych zestawionych w Tabelach 3 i 4 pozwala stwierdzić, że wyznaczona doświadczalnie maksymalna pojemność adsorpcyjna (q_e) dla większości węgla była bardzo zbliżona do teoretycznie wyznaczonej wartości q_{max} . Ponadto wartości współczynnika korelacji R^2 potwierdzają dobre dopasowanie izoterm Langmuira do danych eksperymentalnych, w przypadku stosowanych barwników organicznych. Dane te pozwalają przypuszczać, iż w przypadku badanych węgla aktywnych i barwników organicznych mamy do czynienia z tworzeniem się monowarstwy adsorpcyjnej na powierzchni adsorbentu.

Tabela 3. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla błękitu metylenowego

Table 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
CHAF	93,21	96,15	0,042	0,22-0,07	0,9869	55,78	3,861	0,259	0,9801
RAF	56,89	57,14	0,109	0,22-0,07	0,9944	43,46	6,622	0,151	0,9923
NAF	70,35	70,92	0,023	0,21-0,07	0,9750	29,79	2,457	0,407	0,9544
CHAC	247,10	247,52	0,109	0,08-0,06	0,9997	25,64	12,361	0,039	0,9593
RAC	139,72	140,85	0,036	0,08-0,03	0,9983	107,83	8,062	0,124	0,9109
NAC	95,08	99,01	0,008	0,11-0,08	0,9713	26,14	1,628	0,614	0,8713

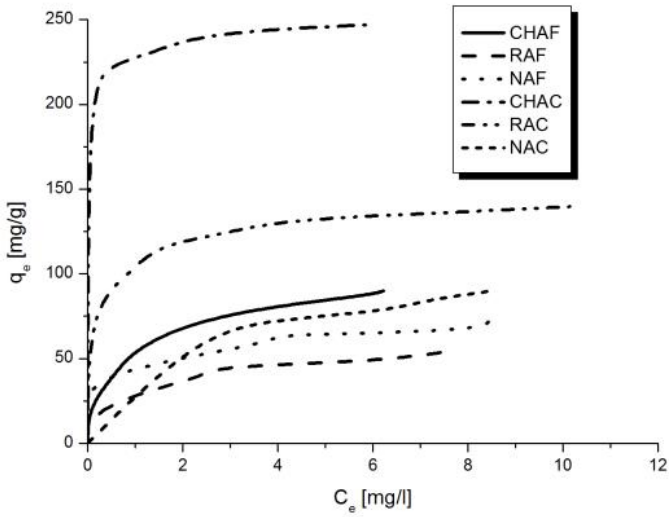
Tabela 4. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla czerwieni metylowej

Table 4. Langmuir and Freundlich parameters of the adsorption isotherms of methyl red

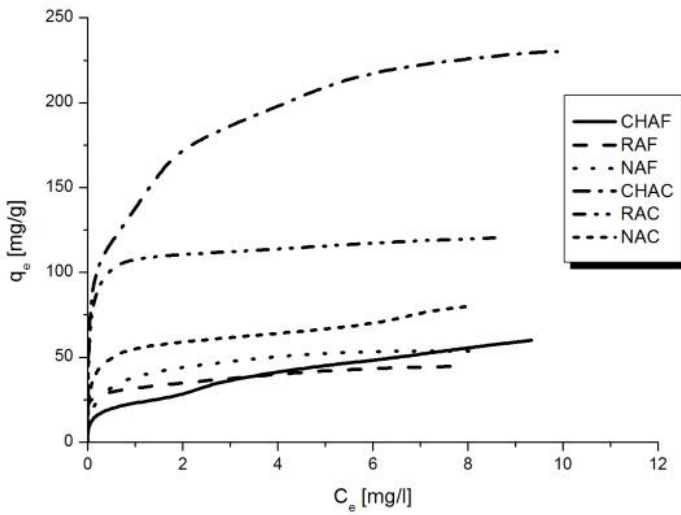
Próbka	q_e [mg/g]	Langmuir				Freundlich			
		q_{max} [mg/g]	K_L [mg/l]	R_L	R^2	K_F [l/mg]	n	$1/n$	R^2
CHAF	61,81	62,50	0,014	0,20-0,04	0,9137	23,29	2,331	0,429	0,7796
RAF	42,01	42,55	0,092	0,21-0,03	0,9850	26,60	3,802	0,263	0,9657
NAF	55,67	55,87	0,053	0,22-0,07	0,9994	48,96	12,195	0,082	0,9317
CHAC	230,97	231,45	0,026	0,08-0,06	0,9988	183,86	10,101	0,099	0,9833
RAC	120,39	120,48	0,115	0,07-0,04	0,9933	107,18	18,868	0,053	0,9176
NAC	88,31	89,29	0,017	0,14-0,10	0,9483	35,91	2,451	0,408	0,9295

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

Rysunki 1 i 2 przedstawiają równowagowe izotermy adsorpcji barwników organicznych na otrzymanych węglach aktywnych. Adsorpcję mierzono w mg barwnika na g adsorbenta w temperaturze $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Na podstawie przebiegu izoterm można stwierdzić, że ilość zaadsorbowanych barwników znacznie zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworów barwnika. Jest to związane najprawdopodobniej z tym, że przy niskich stężeniach adsorpcja związków organicznych 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 adsorbentu.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji błękitu metylenowego
Fig. 1. Adsorption isotherms of methylene blue onto activated carbons

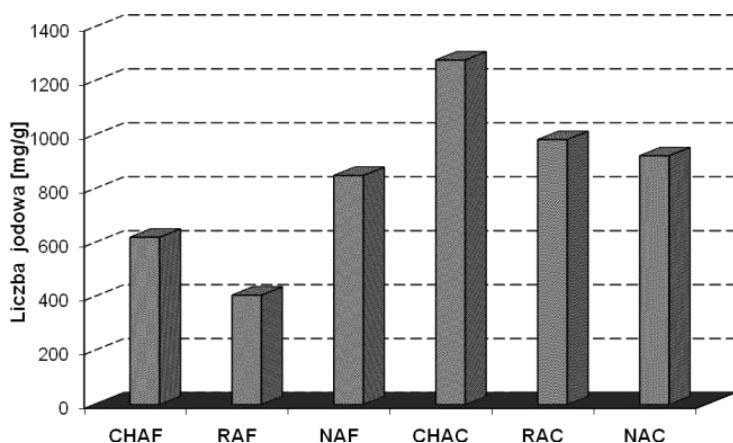


Rys. 2. Izotermy adsorpcji czerwieni metylowej
Fig. 2. Adsorption isotherms of methyl red onto activated carbons

3.4 Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych wobec jodu

Liczba jodowa pozwala na określenie pola powierzchni i porowatości węgla aktywnych, jak również ich przydatności po kątem usuwania zanieczyszczeń o rozmiarach zbliżonych do 1 nm [7,13]. Na podstawie wyników przedstawionych na Rys. 3 można wnioskować, że skuteczność usuwania jodu zależy przede wszystkim od wariantu aktywacji.

Największą pojemność sorpcyjną (1287 mg/g) wykazuje węgiel otrzymany na drodze aktywacji chemicznej szyszek chmielu. Z kolei najmniej efektywnym adsorbentem okazał się węgiel RAF (406 mg/g). Wyższe pojemności sorpcyjne węgla CHAC i RAC w porównaniu z węglami aktywowanymi fizycznie, wynikają z ich lepiej rozwiniętej powierzchni właściwej oraz mikroporowatej struktury, która sprzyja sorpcji zanieczyszczeń o małych rozmiarach cząsteczek.



Rys. 3. Liczba jodowa węgla aktywnych
Fig. 3. Iodine number of the activated carbons

4. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że użyte do badań pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako prekursorzy do produkcji adsorbentów węglowych, wykazujących wysoką efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z roztworów wodnych. Najskuteczniejszym adsorbentem okazał się węgiel otrzymany na drodze aktywacji chemicznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ szyszek chmielu. Próbką tą jest wstanie zaadsorbować 247,10 mg błękitu metylenowego, 230,97 mg czerwieni metylowej i 1287 mg jodu. Ponadto wyznaczone parametry izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha w przypadku adsorpcji barwników organicznych wykazały, że dla wszystkich węgla aktywnych lepszym dopasowaniem okazał się model Langmuira, co świadczy o tworzeniu się monowarstwy adsorpcyjnej na ich powierzchni.

Bibliografia

- 1) Anastas, P.T. and Warner, J.C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, London, 1998
- 2) Millao, S. and Uquiche, E. Extraction of oil and carotenoids from pelletized microalgae using supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluid Extraction*, 2016, 116, 223-231
- 3) Capuzzo, A., Maffei, M.E. and Occhipinti, A. Supercritical fluid extraction of plant flavours and fragrances. *Molecules*, 2013, 18, 7194-7238
- 4) del Valle, J.M. Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: Going from the laboratory to the industrial application. *Journal of Supercritical Fluid Extraction*, 2015, 96, 180-199
- 5) Haghseresht, F. and Lu, G. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels*, 1998, 12, 1100-1107
- 6) 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
- 7) Bazan-Woźniak, 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
- 8) Nowicki, P., Skibiszewska, P. and Pietrzak, R. NO₂ removal on adsorbents prepared from coffee industry. *Adsorption*, 2013, 19, 521-528
- 9) 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
- 10) 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
- 11) 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
- 12) Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 1994, 32, 759-769
- 13) Bazan-Woźniak, A., Nowicki, P. and Pietrzak, R. Production of new activated bio-carbons by chemical activation of residue left after supercritical extraction of hops. *Environmental Research*, 2018, 161, 456-463

