

Adsorpcija katjonske boje metilen plavo na aktivnom uglju dobijenom iz srži ploda divljeg kestena

Milan Z. Momčilović, Milovan M. Purenović, Milena N. Miljković, Aleksandar Lj. Bojić, Marjan S. Randelović

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

Izvod

Srž ploda divljeg kestena je korišćena kao prekursor za dobijanje praškastog aktivnog uglja. Kao aktivirajuće sredstvo u pripremi je upotrebljena koncentrovana fosforna kiselina. Izvršena je ravnotežna i kinetička studija adsorpcije katjonske boje metilen plavo na sintetizovanom materijalu. Dobijeni rezultati su fitovani sa tri ravnotežna i četiri kinetička teorijska adsorpciona modela. Najbolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa teorijskim modelima je dobijeno u slučaju Langmuir-ovog ravnotežnog modela, dok se kinetika adsorpcije najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda i Elovich-evim modelom. Prema Langmuir-ovom modelu, postignut je značajan adsorpcioni kapacitet boje na adsorbentu koji iznosi 168,93 mg g⁻¹. Ispitivanjem uticaja pH rastvora utvrđeno je da se boja metilen plavo u znatno većoj meri adsorbuje u baznoj sredini zbog konkurentnog uticaja protona pri adsorpciji.

Ključne reči: Adsorpcija • Metilen plavo • Srž ploda divljeg kestena • Aktivni ugalj

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

Komercijalni aktivni ugalj je adsorbent koji poseduje široku primenu u prečišćavanju zagađenih površinskih, podzemnih i industrijskih voda. Epitet efikasnog adsorbenta duguje svojoj visokoj vrednosti specifične površine, raspodeli pora, kao i sposobnosti da neselektivno i u značajnoj meri adsorbuje mnogobrojne štetne sastojke iz zagađene vode [1]. Adsorpcija na aktivnom uglju ima primenu i u prehrambenoj, farmaceutskoj, hemijskoj, automobilskoj, nuklearnoj industriji, itd.

Vodeći proizvođači aktivnog uglja su SAD, Kina, Japan i Holandija. Ukupna svetska proizvodnja aktivnog uglja prema podacima iz 2002. godine iznosi 750.000 tona godišnje [2]. Iako je proizvodnja udvostručena od devedesetih godina prošlog veka, još veći rast proizvodnje u budućnosti je izvestan i ide u korak sa stepenom industrijalizacije.

Kao polazne sirovine (prekursori) za proizvodnju aktivnog uglja najviše se koriste kameni ugalj, drvo, treset i kokosova ljuska [3]. Prekursor se u toku proizvodnje, pre svega, usitnjava, često pere, zatim impregnira odgovarajućim sredstvom ukoliko je postupak aktivacije hemijski i konačno postepeno zagreva u inertnoj atmosferi u rasponu temperatura od 350 do 900 °C. Pri tome se oslobađa voda, pirolizuje se organska materija i dolazi do razvijanja pora [2]. Dobijeni aktivni ugalj se sastoji iz paralelnih ravnih šestočlanih ugljeničnih prstenova koji zbog vakancija ili raznih primesa grade amorfnu strukturu [4]. Na ivicama ravnih, hetero-

NAUČNI RAD

UDK 661.183.2:582.746.56

Hem. Ind. 65 (2) 123–129 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110124016M

atomi (kiseonik, vodonik, azot) poseduju funkcionalne grupe koje stupaju u međusobne interakcije ili interakcije sa odgovarajućim adsorbatom. Način aktivacije i vrsta prekursora direktno utiču na strukturu dobijenog aktivnog uglja tj. na njegovu poroznost kao i vrstu i zastupljenost funkcionalnih grupa na površini [5].

Kako je komercijalni aktivni ugalj često skup, postoji potreba za alternativnim načinima njegovog dobijanja. Oni uglavnom podrazumevaju upotrebu novih i jeftinijih prekursora. Mnogobrojni biljni prekursori dobijaju sve veći značaj kao dostupni, ekonomični i ekološki prihvatljivi materijali od kojih se može dobiti jeftiniji aktivni ugalj sa specifičnom strukturom i osobinama. U te prekursore spadaju: izdanak vinove loze [6], koštica masline [7], ljuska oraha [8], koštica urme [9], ljuska pirinča [10], koren nekih biljaka [11], ljuska kafe [12], srž klipa kukuruza [13], stabljika pamuka [14], ljuska kestena [15], itd.

Divlji kesten (*Aesculus hypocaustanum* L.) jeste drvo koje je široko rasprostranjeno u Centralnoj Evropi. Poznato je po svom tvrdom mrkom plodu koji se u jesen može naći u gradskim parkovima. Srž ploda je svetlo žute boje i sadrži oko 52% vode, 1,6% proteina, 1,3% masti, 44,2% ugljenih hidrata, a sadržaj pepela je oko 1% [16].

U ovom radu, srž ploda divljeg kestena je iskorišćena kao polazna sirovina za dobijanje praškastog aktivnog uglja pri čemu je kao aktivirajuće sredstvo korišćena fosforna kiselina. Dobijeni aktivni ugalj označen kao CKAC (eng. *chestnut kernel activated carbon*) korišćen je kao adsorbent za uklanjanje katjonske fenotiazinske boje metilen plavo (MP) iz vodenih rastvora. Izvršeno je određivanje adsorpcionih izoterma, kao i kinetike adsorpcije.

Prepiska: M.Z. Momčilović, Odsek za hemiju, Prirodno–matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Višegradska 33, 18000 Niš, Srbija.

E-pošta: milanmomcilovic@yahoo.com

Rad primljen: 27. oktobar, 2010

Rad prihvaćen: 21. decembar, 2010

EKSPERIMENTALNI DEO

Priprema CKAC

Plod divljeg kestena je sakupljen u parku Čair u Nišu, Srbija. Srž je ručno odvojena od kore, usitnjena na komade i sušena 24 h na 140 °C u sušnici. Potom je materijal samleven u električnom mlinu i prosejan kroz sito sa otvorima od 0,841 mm (mesh No. 20). Prosejani prah je impregniran 85% fosfornom kiselinom (Merck) u masenom odnosu 1:1. Lončići za žarenje visine 4 cm su zatim napunjeni impregniranom smesom skoro do vrha i prenešeni u pećnicu sa programatorom gde su žareni po definisanom režimu. Prvo je smesa zagrevana pri brzini zagrevanja od 6 °C min⁻¹ od sobne temperature do 170 °C, nakon čega je ova temperatura održavana konstantnom u trajanju od 1 h. Zatim je, pri brzini zagrevanja od 8 °C min⁻¹ žarenje nastavljeno do 500 °C gde se, takođe, temperatura održala konstantnom u trajanju od 1 h. U toku žarenja, u pećnicu je uveden azot radi postizanja inertne atmosfere. Nakon žarenja, ohlađeni ostatak je ispran na Bihnerovom levku sa oko 2 dm³ vrele destilovane vode i sušen na 110 °C u trajanju od 24 h. Osušeni materijal je usitnjen u ahatnom avanu i prosejan kroz sito sa otvorima od 0,149 mm (mesh No. 100). Dobijeni prah je čuvan u dobro zatvorenoj PVC bočici odakle je i korišćen za dalju analizu.

Opšta svojstva CKAC

Sadržaj vlage i pepela u uzorcima aktivnih ugljeva su važni parametri koji su u vezi sa njihovom strukturom i reaktivnošću. Sadržaj vlage je određen prema metodi ASTM D2867-09 [17], a sadržaj pepela prema metodi ASTM D 2866-94 [18]. Gustina je određena upotrebom Gej–Lisakovog staklenog piknometra pri čemu je kao analitički fluid korišćena destilovana voda. Kako je pH vrednost pokazatelj ukupne predominacije kiselih ili baznih funkcionalnih grupa na površini aktivnog uglja, za određivanje pH suspendovano je 0.2 g CKAC u 30 cm³ destilovane vode i povremeno mešano u zatvorenoj PVC posudi u toku 3 dana nakon čega je izmerena pH vrednost na pH metru SensION3 (Hach, SAD).

Određivanje specifične površine (S_{BET}) i raspodele pora izvršeno je snimanjem adsorpcionih izoterma azota na -196 °C na instrumentu za ispitivanje teksturnih osobina materijala Sorptomatic 1990 (Thermo Fisher Scientific, SAD).

Da bi se procenila naelektrisanost površine aktivnog uglja pri adsorpciji boje, određena je njegova pH_{PZC} vrednost tzv. DRIFT metodom [19]. U PVC čašicama sa zatvaračima, 0,1 g CKAC mešano je sa serijom 0,1 mol dm⁻³ rastvora KNO₃ zapremine 30 cm³ čija je pH vrednost prethodno precizno podešena malim količinama 0,01 mol dm⁻³ HCl i NaOH u rasponu pH od 3 do 10. Suspenzije su nakon 24 h profiltrirane i izmerena je promena pH vrednosti za svaku probu. Ona vrednost pH

koja se nije promenila tokom 24 h se smatra pH_{PZC} . Svi dobijeni rezultati za ove analize su prikazani u tabeli 1.

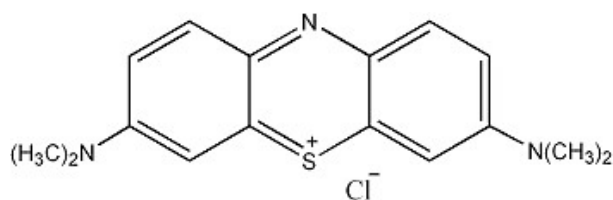
Tabela 1. Opšta svojstva aktivnog uglja dobijenog iz srži ploda divljeg kestena (CKAC)

Table 1. Basic characteristics of chestnut kernel activated carbon (CKAC)

Parametar	Vrednost
pH_{PZC}	4,95
Kontaktna pH	2,66
Gustina, g cm ⁻³	1,41
Sadržaj vlage, %	5,99
Sadržaj pepela, %	23,64
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	663,97
Zapremina mezopora, cm ³ g ⁻¹	0,653
Površina mezopora, m ² g ⁻¹	481,65
Zapremina mikropora, cm ³ g ⁻¹	0,254

Metilen plavo

Metilen plavo (MP) (slika 1) često se koristi kao adsorbat prilikom procenjivanja adsorpcionih sposobnosti novosintetisanih aktivnih ugljeva. U vodi lako disosuje na MP katjon i Cl⁻ i rastvara se dajući tamno plavu boju rastvora. Koristi se u štamparskoj industriji za bojenje, u hemiji kao redoks indikator, i medicini za lečenje nekih oboljenja. Akutno izlaganje ovoj boji, kod čoveka može dovesti do ubrzanog rada srca, povraćanja, cianoze, žutice, i nekroze tkiva [20]. U eksperimentima je korišćena boja proizvođača Riedel de Haen (Nemačka). Boja je sušena 2 h na 90 °C pre pripremanja standardnog rastvora (1000 mg dm⁻³) sa destilovanom vodom. Karakteristike boje su date u tabeli 2 [21].



Slika 1. Strukturna formula boje metilen plavog (MP).
Figure 1. Structural formula of dye methylene blue (MB).

Adsorpcija metilen plavog na sintetisanom aktivnom uglju

Ispitivanje adsorpcije MP je vršeno tretiranjem 50 cm³ rastvora MP različitih koncentracija (200, 250, 300, 350 i 400 mg dm⁻³) sa 0,1 g CKAC na konstantnoj temperaturi od 22 °C. Dobijene suspenzije su mešane 90 min na magnetnoj mešalici sa konstantnim brojem obrtaja (120 o/min). Nakon isteka reakcionog vremena, suspenzije su profiltrirane kroz filter papir Whatman 44, a u filtratu je određena rezidualna koncentracija MP. Početne, kao i rezidualne koncentracije MP su od-

ređene na kolorimetru Multidirect (Lovibond, Nemačka) na talasnoj dužini $\lambda = 660$ nm.

Tabela 2. Karakteristike metilen plavog (MP)
Table 2. Properties of methylene blue (MB)

Generički naziv	Methylene Blue
Hemijski naziv (IUPAC)	3,7-bis(Dimetilamino)- -fenotiazin-5-ium-hlorid
Kolor indeks (CI)	52015
λ_{\max} / nm	668
Molekulska formula	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Molekulska težina, g mol ⁻¹	320
Zapremina molekula, cm ³ mol ⁻¹	241,9
Prečnik molekula, nm	0,8
Dužina molekula, nm	1,69
Visina molekula, nm	0,74
Debljina molekula, nm	0,38

Za ispitivanje kinetike adsorpcije, rastvori MP koncentracije 300 mg dm⁻³ tretirani su sa 0,1 g CKAC u vremenskom intervalu od 5 do 60 min. Adsorbovana količina MP, q (mg g⁻¹) izračunata je prema jednačini:

$$q = \frac{(c_0 - c_R)V}{W} \quad (1)$$

gde je c_0 početna, a c_R rezidualna koncentracija MP, V zapremina rastvora, a W masa CKAC. Dobijeni rezultati su grafički obrađeni i upoređeni sa tri teorijska adsorpciona modela.

pH vrednost rastvora MP pri ispitivanju kinetike i izoterme adsorpcije nije posebno podešavana i iznosila je 5,8. Međutim, uticaj drugih pH vrednosti (4, 6, 8, i 10) na adsorpciju MP je dodatno ispitan tretiranjem 50 cm³ rastvora MP koncentracije 300 mg dm⁻³ sa 0,1 g CKAC u vremenskom intervalu od 1 h.

REZULTATI I DISKUSIJA

Adsorpcione izoterme

Adsorpcija MP na CKAC se opisuje linearizovanim adsorpcionim izotermama radi utvrđivanja po kom teorijskom modelu adsorpcije se proces odvija. Eksperimentalno dobijeni rezultati su fitovani prema sledećim linearizovanim teorijskim modelima izoterme: Langmuir-ovom, Freundlich-ovom i Temkin-ovom [22]. Najbolje poklapanje sa odgovarajućim modelom se određuje na osnovu korelacionih koeficijenata, r^2 , dobijenih nakon linearnog fitovanja.

Linearni oblik Langmuir-ove izoterme je predstavljen jednačinom (2):

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} c_e \quad (2)$$

gde je c_e ravnotežna koncentracija adsorbata (mg dm⁻³), q_e ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg g⁻¹), α_L parametar u vezi sa energijom adsorpcije, a K_L (dm³ g⁻¹) Langmuir-ova ravnotežna konstanta koja se određuje sa grafičkog prikaza c_e/q_e prema c_e . Količnik K_L/α_L daje teorijski monoslojni saturacioni kapacitet q_0 (mg g⁻¹).

Freundlich-ov model izoterme je empirijski i zasniva se na postojanju energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbenta. Linearni oblik ove izoterme je predstavljen jednačinom (3):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (3)$$

gde je K_F (mg^{(n-1)/n} dm^{3/n} g⁻¹) Freundlich-ova konstanta, a n Freundlich-ov eksponent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana. Odnos $1/n$ se kreće od 0 do 1 i što je bliži 0, to je intenzitet adsorpcije veći.

Linearni oblik Temkin-ove izoterme se može predstaviti jednačinom (4):

$$q_e = A + B \ln c_e \quad (4)$$

gde su A i B konstante koje se određuju sa grafika q_e u funkciji $\ln c_e$.

Za svaki od navedenih modela, konstruisan je odgovarajući grafik (slika 2) koji je potom linearno fitovan. Na osnovu dobijenih korelacionih koeficijenata (tabela 3) može se zaključiti da se eksperimentalni rezultati mogu dobro opisati sa sva tri korišćena teorijska modela adsorpcije ($r^2 > 0,90$). Međutim, Langmuir-ov model izoterme daje najbolje slaganje ($r^2 = 0,998$). Ovaj model pretpostavlja da na površini adsorbenta postoji ograničen broj aktivnih centara za koje se molekuli adsorbata vezuju u jednom sloju sve do zasićenja.

Kinetika adsorpcije

Rezultati dobijeni pri ispitivanju kinetike adsorpcije MP na CKAC su fitovani sa četiri teorijska linearizovana kinetička modela i to: modelom kinetike pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, međučestičnim i Elovich-evim kinetičkim modelom [23].

Model kinetike pseudo-prvog reda je predstavljen jednačinom (5):

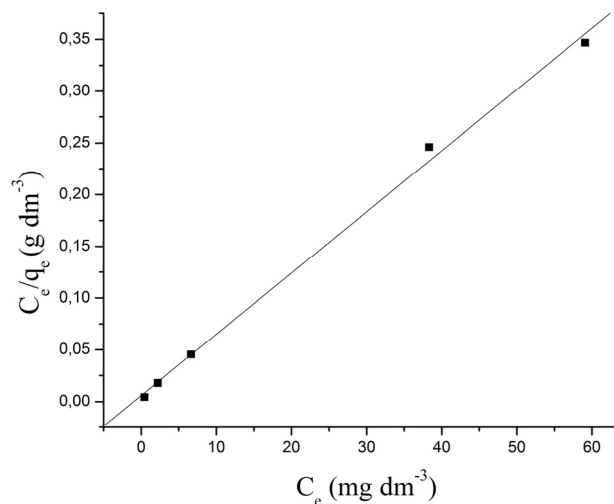
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

gde je k_1 (g mg⁻¹ min⁻¹) konstanta adsorpcije pseudo-prvog reda i određuje se sa grafika $\ln(q_e - q_t)$ u funkciji t .

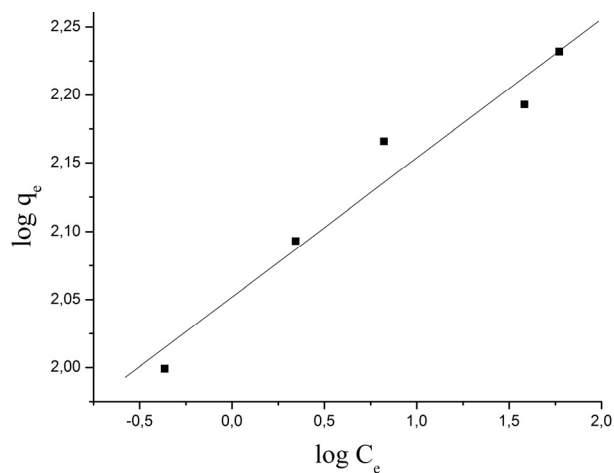
Model kinetike pseudo-drugoga reda se može predstaviti jednačinom (6):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

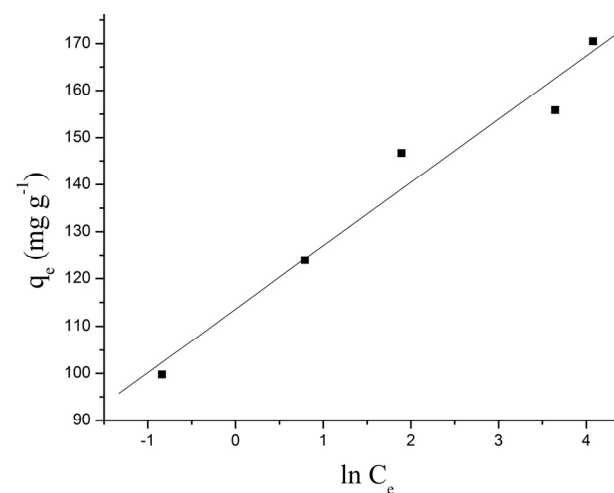
gde je k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ravnotežna konstanta adsorpcije pseudo-drugoga reda koja se dobija iz grafičkog prikaza t/q_t prema t .



(a)



(b)



(c)

Slika 2. Ravnotežni adsorpcioni modeli: a) Langmuir; b) Freundlich; c) Temkin.

Figure 2. Equilibrium models of adsorption: a) Langmuir; b) Freundlich; c) Temkin.

Tabela 3. Parametri ravnotežnih modela adsorpcije
Table 3. Parameters of equilibrium models of adsorption

Parametar	Vrednost
Langmuir-ov model	
r^2	0,998
$\alpha_L / \text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$	1,028
$q_0 / \text{mg g}^{-1}$	168,93
$K_L / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	173,61
Freundlich-ov model	
r^2	0,976
n	9,81
$K_F / \text{mg}^{(n-1)/n} \text{dm}^{3/n} \text{g}^{-1}$	112,46
Temkin-ov model	
r^2	0,981
A	113,61
$B / \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	13,43

Elovich-ev kinetički model se predstavlja jednačinom (7):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (7)$$

gde su α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) i β (g mg^{-1}) konstante koje se određuju sa grafika q_t prema $\ln t$.

Weber-ov i Moris-ov kinetički model međučestične difuzije je dat jednačinom (8):

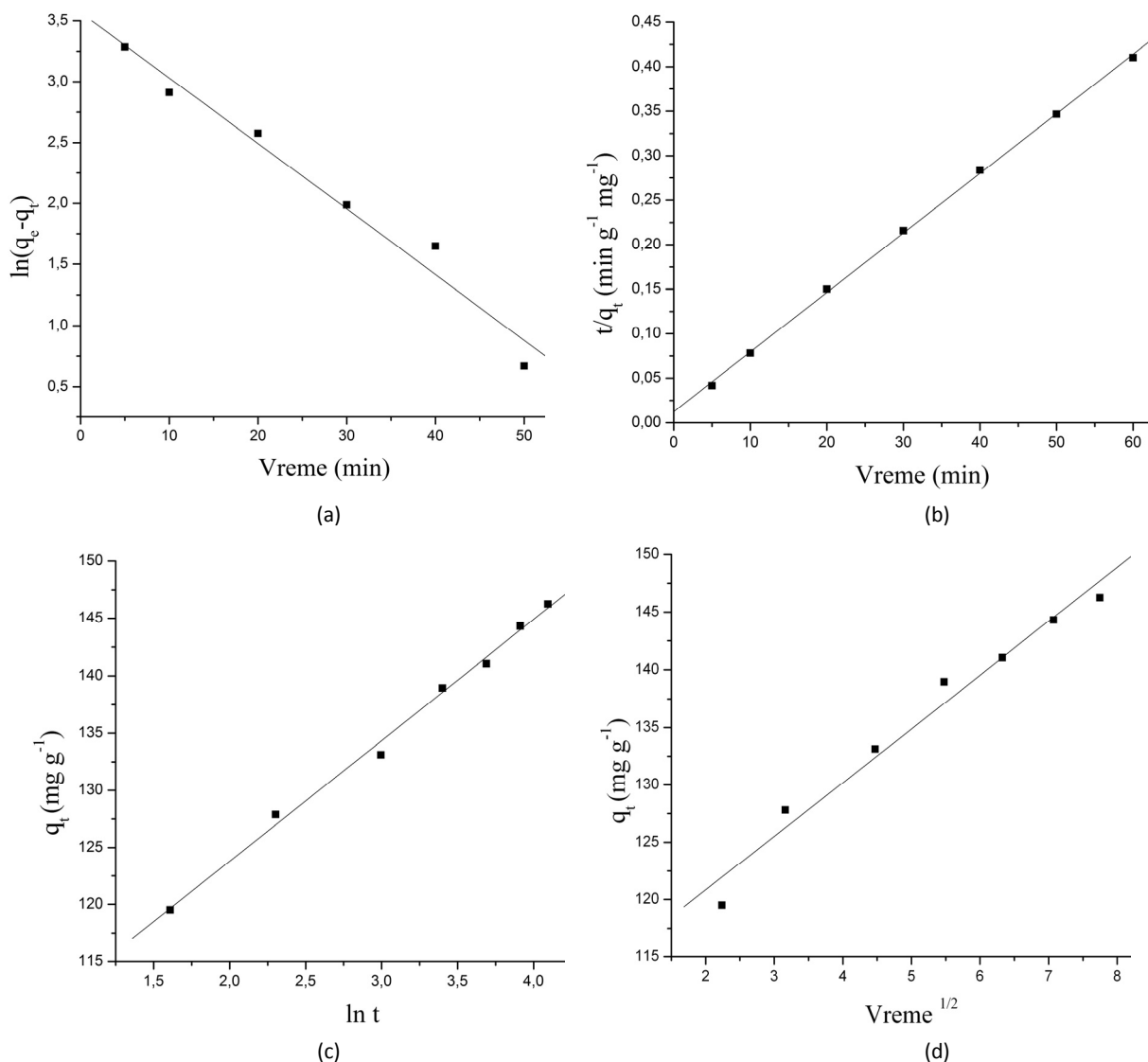
$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (8)$$

gde je k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) konstanta adsorpcije koja se određuje sa grafika q_t prema $t^{1/2}$.

Poređenjem korelacionih koeficijenata, r^2 , fitovanjem prema navedenim teorijskim modelima (slika 3), vidi se da se najbolje poklapanje eksperimentalnih rezultata sa teorijskim postiže u slučaju modela kinetike pseudo-drugoga reda i Elovich-evog modela (tabela 4). Model pseudo-drugoga reda se zasniva na pretpostavci da se vezivanje adsorbata za površinu adsorbenta postiže hemisorpcijom, dok Elovich-ev model ukazuje na heterogenost procesa.

Uticaj pH vrednosti

Sa slike 4 jasno se vidi da porast pH vrednosti rastvora dovodi do povećanja adsorpcionog kapaciteta MP na CKAC. Naime, pH vrednost rastvora utiče na ukupno naelektrisanje površine aktivnog uglja. U kiselj sredini je površina jako protonovana te stoga pozitivno naelektrisana. U baznoj sredini su protoni uklonjeni sa površine koja time postaje negativno naelektrisana. Kako je MP katjonska boja, elektrostatičko privlačenje sa površinom aktivnog uglja je favorizovano u baznoj sredini. Granica na kojoj površina aktivnog uglja menja tip naelektrisanja je definisana pH_{PZC} vrednošću i iznosi 4,95. Kako je pri ispitivanju kinetike i izoterme adsorpcije pH



Slika 3. Adsorpcijski modeli kinetike: a) pseudo-prvoga reda; b) pseudo-drugoga reda; c) Elovich-ev model; d.) model međučestične difuzije.

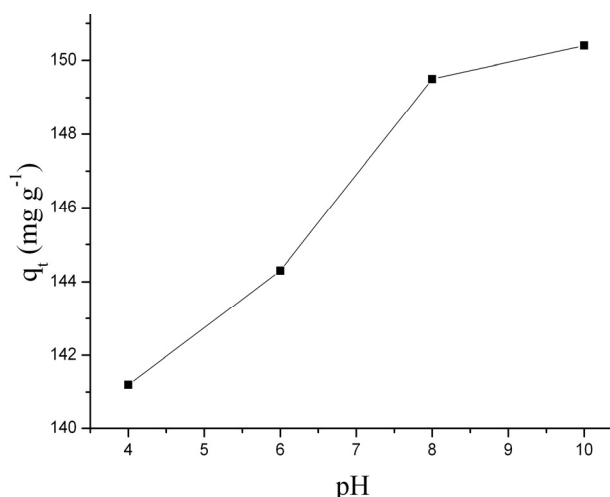
Figure 3. Kinetic models of adsorption: a) pseudo-first order; b) pseudo-second order; c) Elovich; d) interparticle diffusion.

vrednost rastvora iznosila 5,8, zaključuje se da je pri ovim eksperimentima površina aktivnog uglja negativno naelektrisana što omogućava elektrostatičko privlačenje sa katjonima boje koji slobodno difunduju ka površini CKAC.

U tabeli 5 je dato poređenje adsorpcijskih kapaciteta MP za aktivne ugljeve koji su dobijeni iz raznih jeftinih prirodnih sirovina. Poređenjem prikazanih vrednosti za adsorpcijske kapacitete može se zaključiti da aktivni ugalj koji je dobijen iz srži ploda divljeg kestena ima znatan afinitet prema boji MP.

Tabela 4. Parametri kinetičkih modela adsorpcije
Table 4. Parameters of kinetic models of adsorption

Model	Parametar						
	r^2	k_1 g mg ⁻¹ min ⁻¹	k_2 g mg ⁻¹ min ⁻¹	q_e mg g ⁻¹	α mg g ⁻¹ min ⁻¹	β g mg ⁻¹	k_i g mg ⁻¹ min ⁻¹
Pseudo-prvi red	0,986	-0,0537	-	-	-	-	-
Pseudo-drugi red	0,999	-	0,0036	149,47	-	-	-
Elovich	0,997	-	-	-	176503	0,0946	-
Međučestična difuzija	0,986	-	-	-	-	-	4,665



Slika 4. Uticaj pH na adsorpciju boje metilen plavo (MP) na aktivnom uglju dobijenom iz srži ploda divljeg kestena (CKAC).
Figure 4. pH influence on the adsorption of methylene blue (MB) onto chestnut kernel activated carbon (CKAC).

Tabela 5. Adsorpcioni kapaciteti za adsorpciju metilen plavog (MP) nekih aktivnih ugljeva dobijenih iz raznih prekursora
Table 5. Adsorption capacities for methylene blue (MB) adsorption onto activated carbons obtained from various precursors

Polazni prekursor za sintezu aktivnog uglja	Adsorpcioni kapacitet mg g ⁻¹
Ljuska pirinča	343,50
Srž ploda kestena	168,93
Ljuska kestena	98,04
Koštica masline	16,1
Ljuska oraha	3,53
Srž klipa kukuruza	0,84

ZAKLJUČAK

Iz srži ploda divljeg kestena je moguće sintetisati aktivni ugalj koji ima značajan adsorpcioni afinitet prema katjonskoj boji metilen plavo ($q_0 = 168,93 \text{ mg g}^{-1}$). Rezultati dobijeni ispitivanjem adsorpcionih izoterma pokazuju dobro slaganje sa sva tri korišćena teorijska modela, a najbolje je sa Langmuir-ovim modelom. Kinetika adsorpcije se najbolje može opisati teorijskim modelom pseudo-drugoga reda kao i Elovich-evim modelom. Adsorpcija boje je favorizovana u baznoj sredini jer nema konkurentnog efekta protona koji se vezuju za iste adsorpcione centre na površini uglja. Ovim radom se ukazuje na potencijalnu upotrebu ploda kestena kao jeftine i lako dostupne prirodne sirovine za proizvodnju aktivnog uglja.

Zahvalnost

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru projekta TR 19031A na čemu su autori veoma zahvalni.

LITERATURA

- [1] P. Chingombe, B. Saha, R.J. Wakeman, Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon, *Carbon* **43** (2005) 3132–3143.
- [2] T.J. Bandoz, Activated carbon surfaces in environmental remediation, The City College of New York, New York, USA, 2006, p. 17.
- [3] H.L. Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang, The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment, *Chemosphere* **47** (2002) 257–265.
- [4] J. Pastor-Villegas, J.M. Meneses Rodriguez, J.F. Pastor-Valle, M. Garcia Garcia, Changes in commercial wood charcoals by thermal treatments, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **80** (2007) 507–514.
- [5] S.D. Faust, O.M. Aly, *Chemistry of Water Treatment*, 2nd ed., Taylor and Francis, 1998, p. 134.
- [6] B. Corcho-Corral, M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, V. Gomez-Serrano, A. Macias-Garcia, Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄-chemical activation, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 5961–5966.
- [7] M. Alaya, M. Hourieh, A. Youssef, F. El-Sejarah, Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation, *Adsorp. Sci. Technol.* **18** (1999) 27–42.
- [8] A. Aygun, S. Yenisoay-Karakas, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microp. Mesopor. Mater.* **66** (2003) 189–195.
- [9] N.M. Haimour, S. Emeish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Manage.* **26** (2006) 651–660.
- [10] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes Pigm.* **51** (2001) 25–40.
- [11] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.* **165** (2009) 1029–1039.
- [12] M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **70** (2003) 779–784.
- [13] R.L. Tseng, S.K. Tseng, F.C. Wu, Preparation of high surface area carbons from corncob using KOH combined with CO₂ gasification for the adsorption of dyes and phenols from water, *Colloids Surf. A* **279** (2006) 69–78.
- [14] A.A. El-Hendawy, A.J. Alexander, R.J. Andrews, G. Forrest, Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **82** (2008) 272–278.
- [15] D. Ozcimen, A. Ersoy-Mericboyu, Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons, *J. Hazard. Mater.* **168** (2009) 1118–1125.

- [16] Kirk-Othmer, Food and Feed Technology, John Wiley & Sons, New Jersey, 2008, p. 207.
- [17] <http://www.astm.org/Standards/D2867.htm>
- [18] <http://www.astm.org/Standards/D2866.htm>
- [19] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization, Chem. Eng. J. **140** (2008) 32–42.
- [20] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, Dyes Pigm. **75** (2007) 143–149.
- [21] C.H. Weng, Y.F. Pan, Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash, Colloids Surf. A **274** (2006) 154–162.
- [22] S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, Bioresour. Technol. **99** (2008) 6214–6222.
- [23] S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi, C.V. Subbhuraam, Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, J. Colloid Interface Sci. **284** (2005) 78–82.

SUMMARY

ADSORPTION OF CATIONIC DYE METHYLENE BLUE ONTO ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM HORSE CHESTNUT KERNEL

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

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

(Scientific paper)

Horse chestnut kernel was used as the precursor for the preparation of powdered activated carbon using phosphoric acid as the activating agent. Batch adsorption experiments for the adsorption of cationic dye methylene blue from aqueous solutions were carried out using the obtained carbon as adsorbent. Equilibrium and kinetic experiments were conducted. The equilibrium data were fitted with the Langmuir, Freundlich and Temkin theoretical isotherm models. The best results was obtained in the case of the Langmuir model, which indicates that monolayer adsorption occurs on finite number of the active adsorption sites on the carbon surface. The kinetic data were fitted with pseudo-first, pseudo-second, Elovich and interparticle diffusion models. The pseudo-second order model and Elovich model showed the best agreement with the kinetic data. The increasing of the solution pH led to a higher uptake of methylene blue due to the fact that competitive adsorption of methylene blue cation and proton exists in acidic solutions. The adsorption capacity for methylene blue in equilibrium study was significant (168.93 mg g^{-1}). Comparison of the adsorption capacities of methylene blue onto activated carbons derived from various alternative precursors proves chestnut kernel to be efficient and low-cost material which could be substantially deployed in the future.

Keywords: Adsorption • Methylene blue
• Chestnut kernel • Activated carbon