

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Igoris Kitovas

**FARMACIJOJE NAUDOJAMŲ AKTYVINTŲ
ANGLIŲ STRUKTŪRA, MORFOLOGIJA IR
ADSORBCINĖS SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

Prof. dr. Eugenijus Valatka

Kaunas, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**FARMACIJOJE NAUDOJAMŲ AKTYVINTŲ
ANGLIŲ STRUKTŪRA, MORFOLOGIJA IR
ADSORBCINĖS SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

Vadovas

Prof. dr. Eugenijus Valatka

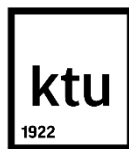
Recenzentas

Lekt. dr. Simona Ostachavičiūtė

Darbą atliko

Igoris Kitovas

Kaunas, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Igoris Kitovas

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

FARMACIJOJE NAUDOJAMŲ AKTYVINTŲ ANGLIŲ STRUKTŪRA,
MORFOLOGIJA IR ADSORBCINĖS SAVYBĖS
AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2017 m. gegužės mėn. 31 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Igorio Kitovo, baigiamasis darbas tema „FARMACIJOJE NAUDOJAMŲ AKTYVINTŲ ANGLIŲ STRUKTŪRA, MORFOLOGIJA IR ADSORBCINĖS SAVYBĖS“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

TURINYS

SANTRAUKA.....	5
SUMMARY.....	6
SANTRUMPOS.....	7
ĮVADAS.....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	9
1.1. Aktyvintų anglių gamyba, savybės ir panaudojimas.....	9
1.1.1. Gamyba ir aktyvinimas.....	9
1.1.2. Savybės.....	11
1.1.3. Aktyvintos anglies naudojimas.....	12
1.2. Bendrosios žinios apie adsorbiciją.....	14
1.3. Kobalto(II) jonų adsorbicija aktyvintomis anglimis.....	19
2. METODINĖ DALIS.....	21
2.1. Naudotos medžiagos.....	21
2.2. Tyrimų metodai.....	21
2.3. Eksperimentinių duomenų statistinio apdorojimo metodika.....	23
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	24
3.1. Aktyvintų anglių struktūra ir morfologija.....	24
3.2. Aktyvintų anglių adsorbcinė geba.....	32
IŠVADOS.....	37
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	38

Kitovas Igoris. „FARMACIJOJE NAUDOJAMŲ AKTYVINTŲ ANGLIŲ STRUKTŪRA, MORFOLOGIJA IR ADSORBCINĖS SAVYBĖS“. *Baigiamasis magistro darbas*. Vadovas – prof. dr. Eugenijus Valatka; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija.

Kaunas, 2017. 40 p.

SANTRAUKA

Šiame darbe tirta kai kurių farmacijoje naudojamų (SORBEX, CARBON, PAIRA ir DAILY PHARMA) aktyvintų anglių struktūra, morfologija ir adsorbcinės savybės. Jų charakterizavimui taikyti įvairūs tyrimo metodai: rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA), termogravimetrinė ir diferencinė skenuojanti kalorimetrija (TG-DSK), skenuojančioji elektroninė mikroskopija (SEM), elektroninė dispersinė spektroskopija (EDS), Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR), azoto adsorbcijos ir desorbcijos matavimai savitojo paviršiaus ploto ir porų parametrų nustatymui, UV-regimosios šviesos ir atominė adsorbcinė spektroskopijos (AAS). Įvairių aktyvintų anglių adsorbcinė geba palyginta tiriant kobalto(II) jonų adsorbciją iš vandeninių tirpalų. Nustatyta, kad visos tirtosios anglys yra mezoporės, jose vyrauja apie 4 nm skersmens poros. Didžiausias savitasis paviršius (>1000 m²/g) ir adsorbcinė geba yra būdinga SORBEX markės aktyvintai angliai. Adsorbuoto kobalto(II) kiekis tiesiogiai priklauso nuo aktyvintos anglies savitojo paviršiaus ploto ir didėja tokia seka: DAILY PHARMA < PAIRA < CARBON < SORBEX.

Kitovas Igoris. „STRUCTURE, MORPHOLOGY AND ADSORPTION CAPACITY OF ACTIVATED CARBONS USED IN PHARMACY“. *Master's thesis*. Supervisor prof. dr. Eugenijus Valatka; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area in: Physical Sciences, Chemistry

Kaunas, 2017, 40 p.

SUMMARY

This paper presents structure, morphology and adsorption capacity of activated carbons (SORBEX, CARBON, PAIRA and DAILY PHARMA) used in pharmacy. There were numerous of analysis methods applied to characterize these carbons including X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry – differential scanning calorimetry (TG-DSC), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectroscopy and atomic absorption spectroscopy (AAS). Nitrogen adsorption and desorption analysis was used to determine the surface area and pore parameters of activated carbons. Adsorption capacity of activated carbons was compared by using cobalt(II) ions adsorption from aqueous solutions. It was concluded that all examined activated carbons have mesopore structure, mostly consisting of about 4 nm diameter pores. SORBEX brand activated carbon has the largest surface area ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) and adsorption capacity. The amount of adsorbed cobalt(II) ions depend on the surface area of activated carbon and increases in the following order: DAILY PHARMA < PAIRA < CARBON < SORBEX.

SANTRUMPOS

A – Redlichio-Petersono izotermės konstanta (L/g)

b – Lengmiūro adsorbcijos izotermės pusiausvyros konstanta (L/mg)

B – Redlichio-Petersono izotermės parametras (L/mg)^g

BET - Brunaueris, Emmetas, Teleris

BJH – Barrett, Joyner, Halenda

C_e – koncentracija pusiausvyros sąlygomis (mg/L)

DR – Dubininas-Raduškevičius

DSK – diferencinė skenuojanti kalorimetrija

EDS - elektroninė dispersinė spektroskopija

FTIR – Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

g – Redlichio-Petersono izotermės eksponentė

K_F – Freundlichio adsorbcinė geba ($\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)

n – adsorbcijos intensyvumas

q_e – adsorbato kiekis adsorbente pusiausvyros sąlygomis (mg/g)

Q₀ – maksimali adsorbcinė geba (mg/g)

R² – determinacijos koeficientas

RSDA – rentgeno spektrinė difrakcinė analizė

SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija

TG - termogravimetrija

IVADAS

Temos aktualumas. Aktyvintos anglis – tai svarbiausi ir plačiausiai naudojami adsorbentai pasaulyje. Jos taikomos įvairiausiose srityse – maisto, chemijos ir farmacijos pramonėje, kvėpavimo takų apsaugos priemonėse, aplinkosauginėse technologijose ir kt. Pavyzdžiui, kenksmingų sveikatai organinių junginių ar sunkiųjų metalų šalinimas iš šalinimas iš vandens, dirvožemio ir aplinkos yra svarbus aplinkosauginis uždavinys.

Yra žinoma, kad kobalto junginiai gali sukelti įvairias plaučių ligas, kosulį, kvėpavimo takų uždegimą, o didesni jo kiekiai – įvairių organų sistemų sutrikimus. Kobalto šalinimui gali būti naudojamos aktyvintos anglis, kurios gerai adsorbuoja sunkiųjų metalų jonus dėl savo porėtos struktūros. Pažymėtina, kad kiekvienais metais rinką pasiekia nauji aktyvintos anglies produktai, tačiau dažnai pasigendama detalesnės informacijos apie šių anglių struktūrą, morfologiją ir adsorbcines savybes. Šiuo požiūriu jų struktūros ir savybių palyginimas yra labai aktuali mokslinė problema.

Darbo tikslas – ištirti SORBEX, CARBON, PAIRA ir DAILY PHARMA markių aktyvintų anglių struktūrą, morfologiją ir palyginti jų adsorbcines savybes. Šiam darbo tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. Ištirti pasirinktų aktyvintų anglių struktūrą, morfologiją ir terminį stabilumą;
2. Nustatyti anglių savitojo paviršiaus plotą ir porų parametrus;
3. Įvertinti anglių gebą adsorbuoti kobalto(II) jonus iš vandeninių tirpalų.

Darbo apimtis. Magistro darbą sudaro santrauka lietuvių ir anglų kalbomis, santrumpos, įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, rezultatai ir jų aptarimas, išvados ir literatūros sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 33 puslapiuose, įskaitant 8 lenteles ir 24 paveikslus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Aktyvintų anglių gamyba, savybės ir panaudojimas

Aktyvinta anglis – tai specialiais metodais pagaminta anglies forma siekiant gauti didelį paviršiaus plotą, reikalingą efektyviai adsorbicijai ar cheminėms reakcijoms vykti [1]. Dėl didelio porėtumo, vienas gramas aktyvintos anglies gali turėti paviršiaus plotą didesnį nei 1000 m². Aktyvinta anglis dažniausiai gaunama iš anglies turinčių medžiagų ar didelio porėtumo biomasės. Aktyvinta anglis yra svarbiausias ir plačiausiai naudojamas adsorbentas pasaulyje.

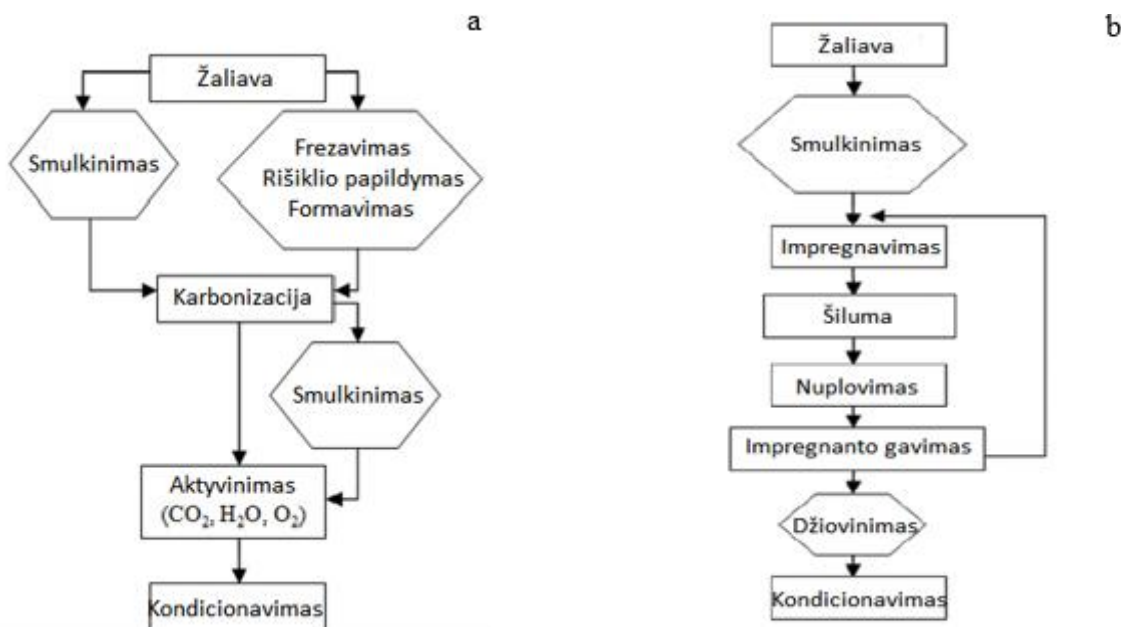
1.1.1. Gamyba ir aktyvinimas

Aktyvinta anglis gaminama iš įvairių pasirenkamos anglies turinčių medžiagų atsižvelgiant į kainą ir prieinamumą. Nuo pradinės žaliavos priklauso aktyvintos anglies savybės (1.1 lentelė).

1.1 lentelė. Aktyvintai angliai gaminti naudojamos žaliavos [2]

Žaliava	Anglis (masės %)	Lakiosios medžiagos (masės %)	Tankis	Pelenai (masės %)	Aktyvintos anglies kietumas	Porų tūris
Minkšta mediena	40-45	55-60	0,4-0,5	0,3-1,1	Minkšta	Didelis
Kieta mediena	40-42	55-60	0,56-0,8	0,3-1,2	Minkšta	Didelis
Ligninas	35-40	58-60	0,3-0,4	-	Minkšta	Didelis
Kevalas	40-45	55-60	1,4	-	Kieta	Didelis
Lignitas	55-70	25-40	1,0-1,35	5-6	Kieta	Mažas
Minkšta anglis	65-80	20-30	1,35-1,5	2-12	Pusiau kieta	Vidutinis
Naftos koksas	70-85	15-20	1,35	0,5-0,7	Pusiau kieta	Vidutinis
Pusiau kieta anglis	70-75	10-15	1,45	5-15	Kieta	Didelis
Kieta anglis	85-95	5-10	1,5-1,8	2-15	Kieta	Didelis

Tradiciskai, anglis karbonizuojama bei aktyvinama. Karbonizacija vykdoma pirolizės metodu inertinėje aplinkoje ir aukštoje temperatūroje (600–1000°C). Iš biomasės žaliavų gaunamos aktyvintos anglies karbonizacija vykdoma vakuuminės pirolizės metodu. Karbonizacijos metu, vykstant žaliavų terminiam skilimui, pašalinami įvairūs lakieji organiniai junginiai, deguonis, vandenilis, azotas bei suformuojamas anglinis „skeletas“, turintis elementarią porėtą struktūrą [3]. Yra žinoma, kad kaitinimo greitis ir trukmė labai įtakoja anglies išėigą, tačiau anglies savybės nepakinta karbonizacijos metu. Susidarančioms poroms tikslingai suformuoti taikomas procesas – aktyvinimas. Aktyvinti anglį galima dviem būdais – fizikiniu (1.1a pav.) ir cheminiu (1.1b pav.).



1.1 pav. Anglies aktyvinimo schemas: a – fizikinis, b – cheminis [2]

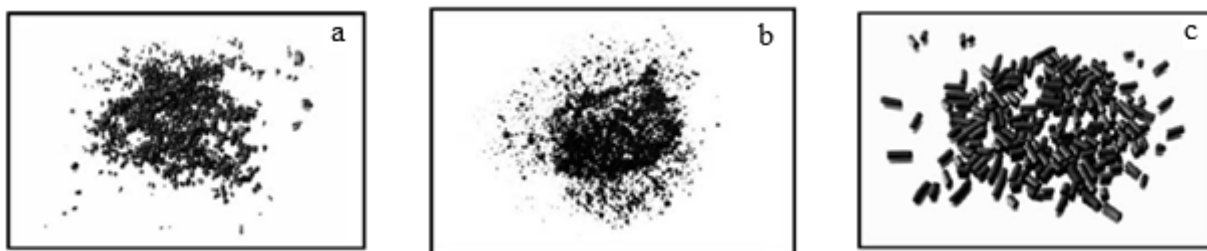
Aktyvinimas vykdomas siekiant reguliuoti anglies struktūrą, nes proceso metu kinta porų matmenys bei susidaro naujos poros. Smulkinimo stadijoje taikomas gniuždymas arba malimas priklausomai nuo to, ar norima gauti granuliuotą, ar miltelių pavidalo aktyvintą anglį.

Fizikinis aktyvinimas vykdomas 800–1000⁰C temperatūroje, esant oksiduojančioms dujoms, pavyzdžiui, anglies dioksidui. Dažniausiai naudojama aktyvinimo medžiaga – anglies dioksidas ir garai, reakcija endoterminė. Naudojant anglies dioksidą, susiformavę aktyvintos anglies dariniai turi didelį mikroporų tūrį ir siaurą mikroporų skersmens pasiskirstymą. Anglies dioksidas taip pat pasirenkamas dėl švarumo ir palyginti lengvo proceso valdymo, kadangi reakcija vyksta lėtai esant 800⁰C temperatūrai.

Cheminio aktyvinimo metu anglis impregnuojama cinko chloridu, fosforo rūgštimi, kalio hidroksidu, sieros rūgštimi, perchlorido rūgštimi, natrio hidroksidu ir kt. junginiais [4]. Anglies ir aktyvatoriaus mišinys yra kaitinamas inertinėje aplinkoje 400–700⁰C temperatūroje. Tada cheminės medžiagos nuplaunamos vandeniu, anglis išdžiovinama ir atskiriama. Cheminio aktyvinimo privalumas – naudojamas tik vienas kaitinimo etapas ir aktyvinta anglis yra labiau porėta. Taip pat, cheminis aktyvinimas vykdomas žemesnėje temperatūroje, reikalinga mažesnė aktyvinimo trukmė, procesas yra labiau valdomas norint pasiekti reikiamą porėtumą [5]. Fizikinis aktyvinimas yra pranašesnis tuo, kad nereikalinga plovimo nuo cheminių medžiagų stadija, nenaudojami koroziją sukeltantys aktyvatoriai, mažesnė aktyvinimo kaina, procesas draugiškesnis aplinkai.

1.1.2. Savybės

Atsižvelgiant į poreikius, aktyvinta anglis gaminama įvairių formų (1.2 pav.). Plačiausiai žinomos formos yra granuliuota ir miltelinė.



1.2 pav. Aktyvintų anglių formos: a – granuliuota, b – miltelinė, c – presuota [4]

Granuliuota aktyvinta anglis gaunama smulkinant ir sijojant, o miltelinė – malant. Šios formos skiriasi tuo, kad miltelinės formos anglies dalelių dydis mažesnis už 100 μm (dažniausiai 15-25 μm), o granuliuotos aktyvintos anglies dalelių dydis – 1-5 mm. Miltelinė forma dažniausiai naudojama skystoms fazėms, o granuliuota – skystoms ir dujinėms. Aktyvinta anglis gaminama ir kitų formų, pavyzdžiui, presuota (1.2c pav.), rutulinė, impregnuota, padengta polimerinėmis medžiagomis ir pan.

Aktyvina anglis nėra grafitinė anglis – tai kieta, mažo tankio medžiaga, kuri negali būti paverčiama grafitine forma net labai aukštose temperatūrose [6]. Jos tankis yra mažas, nes struktūra labai porėta. Porėta struktūra suteikia angliui didelį savitąjį paviršiaus plotą. Aktyvintos anglies atomai išsidėsto plokštumoje šešiakampiu tinklu. Ji nėra visiškai amorfinės struktūros ir turi mikrokristalinę struktūrą (netvarkinga orientacija), kuri skiriasi nuo grafito (tvarkinga orientacija). Aktyvintą anglį sudaro įvairių matmenų ir formų poros. Poros skirstomos į mikroporas (skersmuo mažesnis už 2 nm), mezoporas (2-50 nm) ir makroporas (didesnis už 50 nm). Šios poros yra atsakingos už skysčių ir dujų adsorbiciją. Aktyvavimo tipas ir žaliava lemia porų struktūrą.

Aktyvintos anglies paviršiuje egzistuoja aktyvūs centrai, kurie gali sąveikauti su deguonimi, vandeniliu, azotu, sierą ir sudaryti funkcines grupes. Šios paviršiaus grupės lemia paviršiaus reaktyvumą, paviršiaus reakcijas ir katalizines reakcijas. Priklausomai nuo paruošimo sąlygų, aktyvintos anglis gali būti ir hidrofobinės, ir hidrofilinės. Deguonies turinčių grupių buvimas gali pagerinti hidrofilines savybes. Cheminė struktūra nulemia, ar aktyvinta anglis sąveikaus su poliniais ar nepoliniais adsorbatais.

Adsorbicijos procese panaudota aktyvinta anglis gali būti regeneruota, tačiau tai sudėtingas ir brangus procesas. Regeneracija – tai teršalų pašalinimas nuo aktyvintos anglies paviršiaus naudojant garus ar karštą orą. Aktyvinta anglis gali būti reaktyvinama naudojant garus aukštoje temperatūroje [7]. Procesu metu adsorbuoti junginiai yra išgarinami arba pirolizuojami iki

anglies. Reaktyvinimo proceso metu sunaikinami paviršiaus teršalai ir atkurama porų struktūra. Regeneruota aktyvinta anglis gali atgauti iki 95-97% pradinės adsorbcinės gebos. Reaktyvinimas gali būti terminis arba cheminis. Proceso metu teršalai yra sunaikinami esant 800⁰C temperatūrai, tačiau reaktyvinimo proceso metu anglies sumažėja 3-15% (masės). Taip pat taikoma regeneracija skystoje fazėje oksiduojant adsorbuotus teršalus [8]. Proceso metu organiniai teršalai yra suskaidomi iki anglies dioksido ir vandens. Adsorbuoti neorganiniai junginiai yra paverčiami stabiliais junginiais, kurie gali būti atskirti nuo aktyvintos anglies. Cheminės regeneracijos metu naudojami įvairūs cheminiai junginiai, tokie kaip kalio ar natrio hidroksidai, chloro rūgštis ir taikoma tik tuomet, kai adsorbuotas vienas junginys.

1.1.3. Aktyvintos anglies naudojimas

Praktikoje aktyvintos anglys taikomos daugelyje sričių. Apskaičiuota, kad pasaulyje apie 40% visų aktyvintų anglių sunaudojama maisto pramonėje, 30% – kvėpavimo takų apsaugos priemonėse, 15% – vandens valymui, 5% – medicinoje [9].

Maisto, chemijos ir farmacijos pramonė. Aktyvintų anglių adsorbcinės savybės plačiai naudojamos šalinant kenksmingus spalvotus junginius ir gerinant maisto produktų kokybę [10]. Pavyzdžiui, cukraus pramonėje – pašalinti cukraus sirupo spalvą. Svarbiausios spalvą suteikiančios medžiagos, kurias reikia pašalinti – melanoidinai, susiformavę cukraus redukcijos aminorais reakcijų metu; karameliniai junginiai, kurie susiformuoja cukraus terminio skilimo metu ir turintys fenolinių ir chinoidinių grupių; geležies ir fenolinių kompleksų turinčios medžiagos. Alkoholinių gėrimų pramonėje šalinamos nereikalingos medžiagos siekiant pagerinti gėrimų skonį, spalvą ir kvapą, sulėtinti oksidacijos procesus, valyti gamybai naudojamą vandenį ir reikiamus mineralus. Tikslui pasiekti naudojamos aktyvintos anglys, impregnuotos sidabru. Aktyvintų anglių pagalba šalinamos fulvorūgštys, sumažinamas oksidų ir peroksidų kiekis degtinėje, adsorbuojami fuzelis, furfulolas, taninai brendyje, rudos spalvos pigmentai iš baltųjų vynuogių vyno gamyboje. Riebalų pramonėje aktyvintos anglys dažniausiai naudojamos kartu su specialiai paruoštu moliu, nes molis yra pigesnis, o mišinys duoda gerus rezultatus. Maža aktyvintos anglies dozė smarkiai sumažina reikalingą molio kiekį gryninimo procese. Tiksliai mišinio dozė priklauso nuo spalvos intensyvumo riebaluose. Cheminėje pramonėje anglis naudojama pašalinti polimerines priemaišas ir koloidines medžiagas, kurios tamsina produktą ir sukelia technologinių problemų. Proceso efektyvumą lemia aktyvintos anglies paviršiaus plotas, tirpalo ir aktyvintos anglies sudėtis. Farmacijos pramonėje aktyvinta anglis naudojama adsorbuoti bakterinius toksinus, kurie nepašalinami filtravimo ar sterilizacijos metu. Aktyvintos anglys tai pat naudojamos vitaminų, intraveninių tirpalų, antibiotikų, antivirusinių medžiagų,

analgetikų, fermentų gamyboje. Svarbus aktyvintos anglies pritaikymas farmacijos pramonėje yra pirogenų pašalinimas iš tirpalų, kurių negalima pašalinti jokiais kitais būdais.

Filtrų gamyba. Aktyvintos anglies filtrai naudojami oro valymui gyvenamosiose patalpose, laboratorijose, restoranų virtuvėse ir pan. Šiose vietose aktyvintos anglies filtrai yra įrengiami ventiliacijos sistemose. Siekiant padidinti aktyvintos anglies adsorbcijos gebą, ji impregnuojama metalų druskomis ar maišoma su derva [11]. Vidutinė filtro gyvavimo trukmė – keli mėnesiai, po to jis yra regeneruojamas garais. Šie filtrai taip pat naudojami ventiliuoti maisto saugojimo patalpas, norint išvengti vieno produkto užteršimą kito produkto kvapu. Aktyvintos anglies filtrai sumažina etileno koncentraciją atmosferoje, taip padidinant obuolių ir kriaušių saugojimo trukmę. Filtrai naudojami apsaugoti nuo smogo ir leidžia kvėpuoti priimtinu oru net ir vietose, kur oro užterštumas yra ypač aukštas.

Branduolinė technologija. Aktyvintos anglis naudojamos deuterio ir deguonies, susiformavusių radiolizės metu, mišiniui adsorbuoti [10]. Aktyvinta anglis taip pat adsorbuoja argoną, azotą ir radioaktyvius kriptoną bei ksenoną. Aktyvinta anglis naudojama kaip filtras reaktoriaus avarinėje ventiliavimo sistemoje. Ji taip pat pašalina radioaktyvius jodo izotopus I^{131} ir I^{133} ir jų darinius, kurie susidaro atominės elektrinės eksploataavimo metu. I^{131} sujungtas su angliavandeniliais sudaro CH_3I^{131} , kuris yra labai nuodingas. Padidinti aktyvintų anglių efektyvumui, jos impregnuojamos KI arba trietildiaminu (TEDA).

Dujų chromatografija. Aktyvintos anglis yra vis labiau naudojamos adsorbcinėje chromatografijoje įvairiuose medžiagų mišiniuose analizuojant angliavandenilius [12]. Dažniausiai naudojamos granuliuotos aktyvintos anglis, 0,25-0,5 mm dalelių dydžio. Jei aktyvinta anglis negali atskirti kai kurių medžiagų, ji maišoma su kitais junginiais. Pavyzdžiui, aktyvintos anglies mišinys su molekulinio sietu 5A efektyviai atskiria deguonies, azoto, metano ir kriptono mišinį.

Porėti elektrodai. Grafitinė aktyvinta anglis plačiai naudojama kaip elektronus pernešanti medžiaga cheminiuose prietaisuose, pavyzdžiui, kuro elementuose, kadangi turi didelį paviršiaus plotą, atspari rūgštims bei šarmams ir jai būdingas pakankamai aukštas elektrinis laidumas [13]. Šiuos elektrodus sudaro kieta fazė – anglinė medžiaga, skysta fazė – elektrolito tirpalas ir dujinė fazė – deguonis arba oras. Kadangi aktyvinta anglis yra inertiška rūgštims ir šarmams, anglies elektrodams būdinga ilga eksploatacijos trukmė. Problema – aktyvintos anglies paviršiaus savybės labai priklauso nuo paruošimo sąlygų, todėl labai sunku jas tiksliai kontroliuoti ir atkartoti.

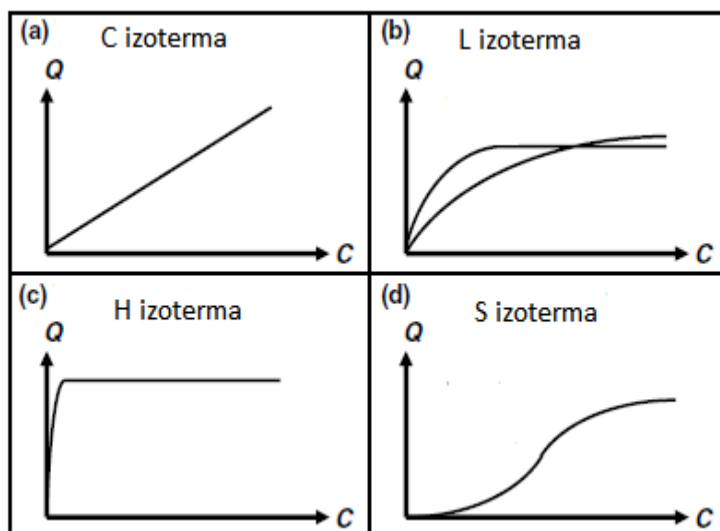
Taikymas medicinoje. Aktyvinta anglis įeina į Pasaulio sveikatos organizacijos pagrindinių vaistų sąrašą ir naudojama kaip pirmas vaistas apsinuodijus. Netinkama vartoti apsinuodijus stipriomis rūgštimis ar šarmais, cianidu, geležimi, ličiu, arsenu, metanoliu, etanoliu

ir etilenglikoliu. Rekomenduojamos kelios dozės aktyvintos anglies norint pašalinti tokius vaistus kaip karbamazepiną, digitoksiną, glutefimidą, nadololį, fenobarbitalį, fenilbutazoną, teopiliną ir kitus. Aktyvintos anglies tabletės ar kapsulės naudojamos gydyti viduriavimą, virškinimo sutrikimus, dujų kaupimąsi. Neteisingas vaisto vartojimas (per plaučius) sukelia plaučių aspiraciją – skysčių kaupimąsi plaučiuose ir gali baigtis mirtimi. Aktyvinta anglis naudojama gydyti lėtines inkstų ligas [14]. Ji šalina karbamidą, indoksilo sulfatą ir kitus šlapimo toksinus, taip pagerindama dializės procesą. Aktyvinta anglis naudojama dujų kaukėse ir apsauginiuose drabužiuose, nes ji gali adsorbuoti kenksmingas dujas ir neleisti joms pasiekti žmogaus kūną [15]. Norint padidinti aktyvintos anglies efektyvumą, ji yra impregnuojama įvairiais cheminiais reagentais. Pavyzdžiui, Cu^{2+} , Ag^+ , Cr^{6+} , NH_4^+ ar CO_3^{2-} jonais impregnuota anglis naudojama vandenilio cianidui, fosgeniui, arseniui ir chloroformui efektyviai adsorbuoti. Aktyvinta anglies, impregnuota organiniais junginiais (piridinu, 4-vinylpiridinu, 4-aminpiridinu, 4-cianopiridinu ir 4-n-propilpiridinu), naudojama NCCl nuodams šalinti.

1.2. Bendrosios žinios apie adsorbiciją

Adsorbicija – tai savaiminis medžiagos koncentracijos padidėjimas fazių sąlyčio paviršiuje [16]. Adsorbicijoje dalyvaujančios medžiagos – sugeriančioji ir sugeriamoji – yra atitinkamai vadinamos adsorbentu ir adsorbtyvu, jau adsorbuota medžiaga vadinama adsorbatu. Adsorbicija skirstoma į du tipus – fizikinę ir cheminę. Fizikinę adsorbiciją sąlygoja van der Valso jėgos tarp adsorbento ir adsorbtyvo. Kylant temperatūrai, adsorbicija mažėja, nes dėl padidėjusio šiluminio judėjimo desorbicija greitėja. Cheminė adsorbicija pagrįsta chemine sąveika ir yra negrįžtama. Ji didėja kylant temperatūrai.

Adsorbuotos medžiagos kiekio priklausomybę nuo tirpale esančios medžiagos pusiausvirosios koncentracijos esant pastoviai temperatūrai išreiškia adsorbicijos izotermė. Adsorbuotos medžiagos kiekis priklauso nuo adsorbento paviršiaus, adsorbento ir adsorbtyvo prigimties, koncentracijos ir temperatūros. Adsorbicijos iš tirpalų atveju išskiriami keturi pagrindiniai adsorbicijos izotermių tipai (1.3 pav.).



1.3 pav. Adsorbcijos iš vandeninių tirpalų izotermių tipai. Žymenys: Q – adsorbuotos medžiagos kiekis, C – medžiagos koncentracija [17]

C tipo izotermės grafinė išraiška (1.3a pav.) – tiesė, einanti per koordinatinių pradžių. C tipo izotermė dažnai naudojama aprašyti duomenims, gautiems atliekant tyrimus siaurame koncentracijų intervale arba labai praskiestų tirpalų atveju, kuomet nepasiekiamas adsorbcijos prisotinimas.

L tipo izotermės atveju didėjant ištirpusios medžiagos koncentracijai santykis tarp junginio koncentracijos tirpale ir adsorbuoto kiekio mažėja – gaunama įgaubtu paviršiumi kreivė. (1.3b pav.). Tai aiškintina laipsnišku sorbento prisotiniu. Išskiriami du šios adsorbcijos kreivės pogrupiai: pirmasis – kai pasiekiamas prisotinimas, t.y. sorbentui būdinga ribota sorbcinė geba. Antrasis – kai nepasiekiamas prisotinimas. Praktikoje dažnai būna sunku nustatyti ar izotermė priklauso pirmam, ar antram pogrupiui.

H tipo izotermė (1.3c pav.) – tai tik atskiras L tipo izotermės atvejis, kuomet stebimas labai staigus adsorbuotos medžiagos kiekio padidėjimas t.y. greitai pasiekiamas adsorbento prisotinimas. Tokio tipo izotermė stebima tais atvejais, kai adsorbentui ir adsorbatui būdingas labai didelis giminingumas.

S tipo izotermės kreivei būdingas įlinkio taškas (1.3d pav.). Tokį izotermės pobūdį visada lemia mažiausiai du priešingi mechanizmai. Napolinių organinių junginių adsorbcija ant aliumosilikatų yra būdingas pavyzdys – šioms medžiagoms būdingas mažas giminingumas. Bet kai tik aliumosilikato paviršius yra padengiamas šiais junginiais, kitos organinės molekulės yra adsorbuojamos daug lengviau. Šis fenomenas vadinamas „indukuotąja adsorbcija“, kuri būdinga paviršiaus aktyvioms medžiagoms bei kompleksiniams junginiams.

Praktikoje eksperimentiniams duomenims aprašyti dažniausiai taikomos Lengmiūro, Freundlichio ir Redlichio-Persono adsorbcijos izotermės (1.2 lentelė).

1.2 lentelė. Adsorbcijos izotermių modeliai [18]

Izotermė	Lygtis	Tiesinė forma	Priklausomybė lygties parametrams apskaičiuoti
Lengmiūro	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b Q_0 C_e}$ $q_e = Q_0 - \frac{q_e}{b C_e}$ $\frac{q_e}{C_e} = b Q_0 - b q_e$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ $q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ $\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Freundlichio	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Redlichio-Petersono	$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g}$	$\ln\left(A \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(B)$	$\ln\left(A \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = f(\ln(C_e))$

Lengmiūro izotermė, kuri išvesta dujų adsorbcijai ant aktyvuotos anglies aprašyti, yra plačiausiai taikomas modelis eksperimentiniams duomenims interpretuoti. Ji išvesta remiantis adsorbato monomolekulinio sluoksnio susidarymu esant dinaminei adsorbento ir adsorbtyvo pusiausvyrai. Daroma prielaida, kad adsorbcija vyksta tik ant tam tikro kiekio aktyviųjų centrų, kurie tolygiai išsidėstę adsorbento paviršiuje. Adsorbuotos molekulės tarpusavyje nesąveikauja ir kiekvienai jų yra būdinga vienoda aktyvacijos energija. Lengmiūro lygties parametrai: q_e – adsorbuotos medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis (mg/g); Q_0 – maksimali adsorbcijos talpa (mg/g); b – adsorbcijos pusiausvyros konstanta, susijusi su adsorbcijos laisvąja energija (L/mg) [19]. Daugelio autorių nuomone [20], geriausias būdas konstantoms Q_0 ir b apskaičiuoti – taikyti tokio pavidalo tiesinę lygtį:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$$

Freundlichio izotermė – tai anksčiausiai žinomas sąryšis, apibūdinantis neidealią ir grįžtamą adsorbciją, neapribotą monosluoksnio formavimusi. Šis empirinis modelis gali būti taikomas polimolekulinei adsorbcijai esant netolygiam adsorbcijos šilumų pasiskirstymui ir giminingumui adsorbento paviršiuje. Stipresniu ryšiu pasižymintys adsorbcijos centrai yra užimami pirmiausia. Remiamasi prielaida, kad adsorbcijos šilumos vertės yra pasiskirstę pagal eksponentinę priklausomybę. Freundlichio izotermė plačiai taikoma organinių junginių adsorbcijai ant aktyvuotos anglies ir molekulinį sietų aprašyti. $1/n$ yra adsorbcijos intensyvumo arba paviršiaus heterogeniškumo matas. Kai $1/n < 1$ tuomet vyksta chemisorbcija, jei $1/n > 1$ –

indukuotoji adsorbicija. Freundlichio lygties parametrai: K_F – santykinė adsorbento adsorbicijos talpa ($\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$); n – adsorbicijos intensyvumas.

Redlichio-Petersono adsorbicijos modelis – tai hibridinis Lengmiūro ir Freundlichio, trijų parametru modelis:

$$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e^g}$$

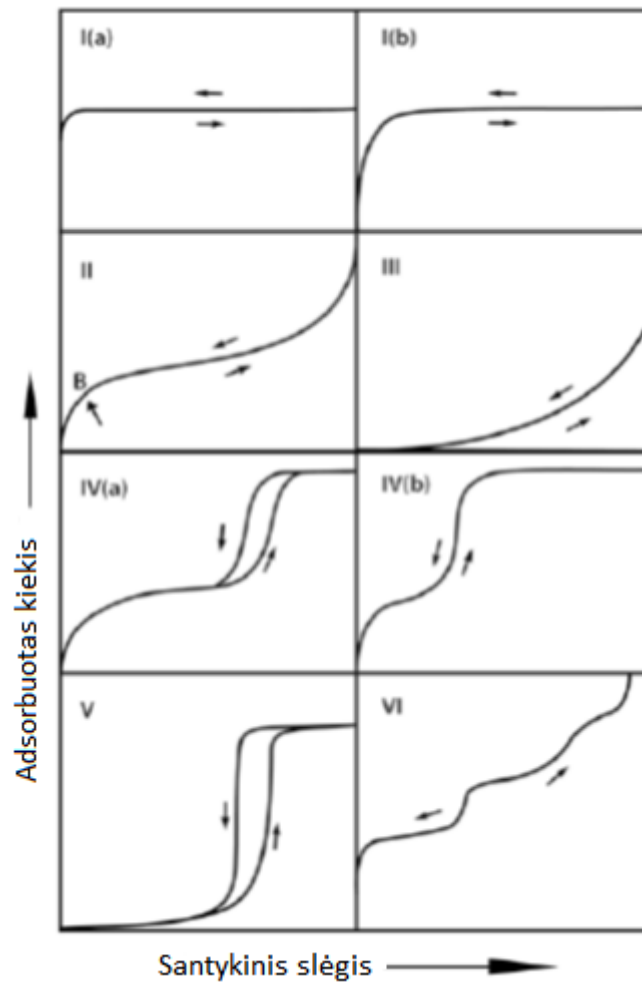
čia A – Redlichio-Petersono konstanta (L/g); B – Redlichio-Petersono konstanta (L/mg); g – laipsnio rodiklis, kuris svyruoja nuo 0 iki 1 [21].

Esant didelėms koncentracijoms, lygtis virsta į Freundlichio lygtį:

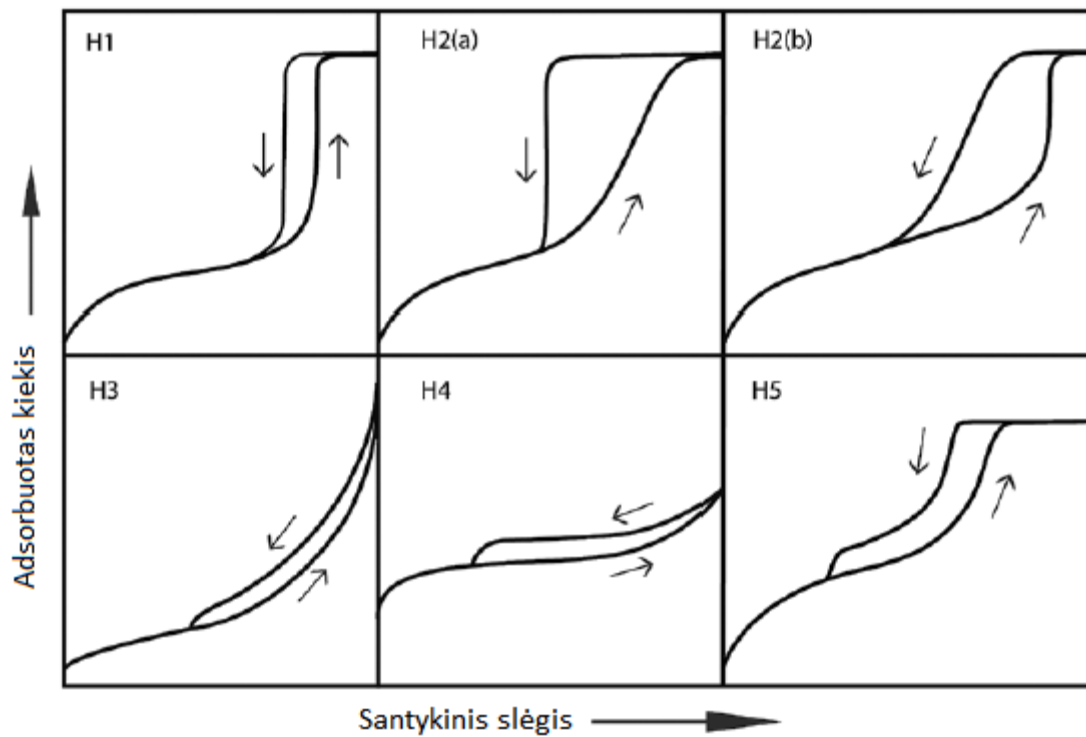
$$q_e = \frac{A}{B} C_e^{1-g}$$

Čia A/B prilygsta Freundlichio parametrui K_F , o $1-g = 1/n$. Jei $g = 1$, tai lygtis virsta Lengmiūro lygtimi, tuomet $b = B$, o $bQ_0 = A$. Jei $g = 0$, tuomet lygtis virsta Henrio lygtimi, kurios $A/(1+B)$ parametras prilyginamas Henrio konstantai.

Dujų adsorbicija kietomis medžiagomis turi ypatingą svarbą nustatant medžiagų savitąjį paviršiaus plotą ir porų dydį. Pavyzdžiui, tiriant azoto fizikinę adsorbiciją ant kietų medžiagų paviršiaus, gaunamos įvairios izotermės (1.4 pav.), kurių forma priklauso nuo adsorbento savitojo paviršiaus ploto, jo struktūros ir adsorbento cheminės prigimties. Atpažinti adsorbento porų struktūrą ir adsorbicijos mechanizmą galima iš izotermių histerezės kilpų pobūdžio (1.5 pav.). H1 tipo kilpos susidaro medžiagose, kurios turi tolygias mezoporas, pavyzdžiui, MCM-41, MCM-48, SBA-15 silikatuose, mezoporėse anglyse. H2(a) kilpos susidaro silikageliuose, porėtuose stikluose, kai kuriuose tvarkingose mezoporų struktūrose (SBA-16, KIT-5 silikatuose). H2(b) histerezės kilpa susiejama su porų užpildymu. H3 kilpos susidaro tiriant kai kuriuos molius ir medžiagas, kurioms būdinga makroporė struktūra ir poros nėra pilnai užpildytos. H4 kilpos susidaro ceolituose, mezoporėse ceolituose, mikro-mezoporėse anglyse. H5 tipo kilpos stebimos retai ir būdinga medžiagoms, kurioms būdingos atviros ir dalinai užpildytos mezoporos.



1.4 pav. Dujų adsorbcijos izotermių klasifikacija pagal IUPAC [22]

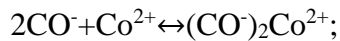
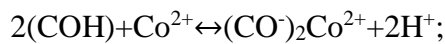


1.5 pav. Histerezės kilpų klasifikacija pagal IUPAC [22]

1.3. Kobalto(II) jonų adsorbicija aktyvintomis anglimis

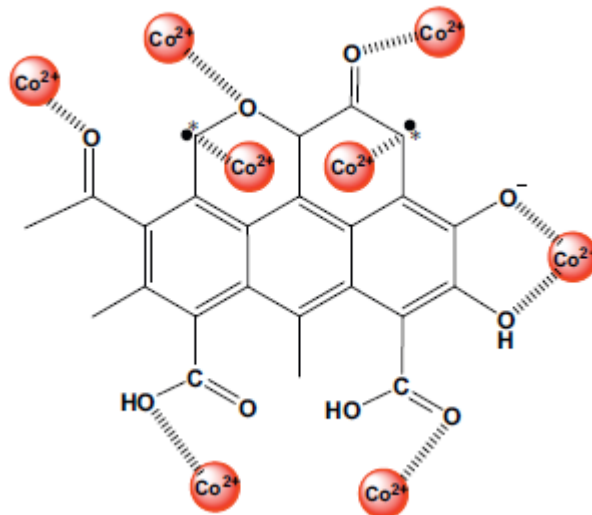
Gamtoje kobaltas randamas junginiuose su deguonimi, siera ar arsenu uolose, nedidelėmis koncentracijomis aptinkamas augaluose, dirvožemyje, vandenyje ir gyvūnuose. Pavoingas žmogaus sveikatai kobalto kiekis – 0,015-0,13 mg/m³. Kobalto junginiai gali sukelti įvairias plaučių ligas, kosulį, kvėpavimo takų uždegimą, plaučių fibrozę [23]. Didesni kobalto junginių kiekiai sukelia kraujotakos, širdies, imuninės sistemos, dermatologinius, skrandžio ir nervų sistemų sutrikimus. Adsorbicija aktyvintomis anglimis yra vienas plačiausiai taikomų metodų sunkiesiems metalams, tame tarpe ir kobaltui, šalinti iš aplinkos.

Manoma, kad kobalto(II) jonų adsorbicijos ant aktyvintų anglių metu vyksta tokios reakcijos [24]:



čia C yra anglies paviršius.

Pagal šį mechanizmą, kobalto(II) jonai pakeičia vandenilio jonus iš fenolio ir karboksigrupių ir vyksta elektrinė sąveika su C-O grupėmis. Be to, gali vykti dispersinių jėgų sąlygojama sąveika su aromatinio žiedo π elektronais. Galimos sąveikos rūšys tarp kobalto(II) jonų ir aktyvintos anglies paviršiaus pavaizduotos 1.6 paveiksle.



1.6 pav. Galimos adsorbcinės sąveikos tarp aktyvintos anglies ir kobalto(II) jonų [24]

Yra žinoma [24], kad kobalto jonų adsorbicija aktyvintomis anglimis priklauso nuo tirpalo pH ir temperatūros. Didėjant pH, adsorbuotų kobalto(II) jonų kiekis didėja ir pasiekia maksimalią vertę esant pH 5-6, priklausomai nuo medžiagos, iš kurios paruošta aktyvinta anglis. Tai paaiškinama tuo, kad rūgštinėje terpėje anglies paviršius yra įkrautas teigiamai, todėl kobalto(II) jonų adsorbicija vyksta lėtai. Kuomet pH 5-6, anglies paviršius yra įkrautas neigiamu

krūviu, todėl kobalto(II) jonų adsorbcija vyksta sparčiausiai. Adsorbcinė geba tiesiogiai priklauso nuo temperatūros: kaip taisyklė, kylant temperatūrai, adsorbuotų kobalto(II) jonų kiekis mažėja. 1.3 lentelėje pateiktos lyginamosios adsorbcinės gebos kobalto(II) jonams vertės kai kuriems biosorbentams ir mineralams. Visgi didžiausia adsorbcinė geba būdinga aktyvintoms anglims ir ji priklauso nuo to, koku būdu anglis pagaminta. Pavyzdžiui, iš abrikoso kauliukų paruoštos aktyvintos anglies adsorbcinė geba kobalto(II) jonams yra 111,11 mg/g [25]; iš bulvių lupenų – 450 mg/g [24]; iš biomasės – 45,75 mg/g [26]; iš akacijos lapų – 35,46 mg/g [27]; iš citrinos žievės – 22 mg/g [28]; iš cukranendrių išspaudų – 192,31 mg/g [29]; iš riešuto lukštų – 15,38 mg/g [30].

1.3 lentelė. Įvairių bioadsorbentų ir gamtinių mineralų adsorbcinė geba kobalto(II) jonams [25]

Adsorbentas	Q₀, mg/g
Aktyvinta anglis iš abrikosų kauliukų	111,11
Neapdorotos durpės	30,03
Durpės apdorotos HNO ₃	25,51
Durpės apdorotos NaOH	35,21
Trichoderma rūšies grybai	80,65
Hektoritas	2,65
Datulės	6,28
Riešuto kevalai	13,88
Atapulgitas	0,64
Bentonitas	0,62
Kaolinas	0,56

2. METODINĖ DALIS

2.1. Naudotos medžiagos

Darbe naudotos cheminės medžiagos buvo prekybiniai reagentai ir Lietuvos vaistinėse parduodamos aktyvintosios anglis.

2.1 lentelė. Darbe naudotos medžiagos ir reagentai.

Medžiaga	Gamintojas	Grynumas
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Chempur, Lenkija	>99 %
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Chempur, Lenkija	>99 %
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Reachim, Rusija	>97 %
SORBEX aktyvinta anglis	EKOSORB, Ukraina	n.d.
CARBON aktyvinta anglis	Ukraina	n.d.
PAIRA aktyvinta anglis	EUROPLUS, Ukraina	n.d.
DAILY PHARMA aktyvinta anglis	Ukraina	n.d.

Pastaba. n.d. – nėra duomenų.

2.2. Tyrimų metodai

Aktyvintųjų anglių adsorbcinės gebos nustatymas. Bandymai atlikti termostatuojamoje stiklinėje. Jų metu pradinė kobalto(II) jonų koncentracija buvo keičiama 10–100 mg/l ribose, aktyvintosios anglies koncentracija – 100 mg/l, tirpalo temperatūra – 25 °C. Paruoštų tirpalų tūris – 50 ml. Bandymų metu suspensijos maišomos pastoviu greičiu magnetine maišykle. Bandymų trukmė - 60 min.

Kobalto(II) jonų koncentracijos kitimas nustatomas UV spektrofotometru *Perkin Elmer Lambda25* naudojant 1cm storio kvarco kiuvetę. Sudarius gradavimo grafiką, apskaičiuojama nežinoma kobalto (II) jonų koncentracija pagal Bugero, Lamberto, Bero dėsnį. Taip pat kobalto (II) jonų koncentracijos kitimas nustatomas *atomine adsorbcine spektroskopine analize*. Tyrimai buvo atlikti naudojant *AAnalyst 400 (Perkin Elmer, JAV)* spektrometrą. Kobalto jonų(II) koncentracija nustatyta matuojant optinį tankį esant 240,7 nm bangos ilgio spiduliuotei.

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA). Tyrimai atlikti *DRON 6* difraktometru. Naudota Cu $K\alpha$ spinduliuotė. Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02⁰, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa – 30 kV, srovės stipris – 20 mA.

Diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos ir termogravimetrijos (DSK-TG) analizė. Tyrimai atlikti *Linseis Estapt 1000* terminiu analizatoriumi. DSK-TG analizės parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 25-575 °C, etalonas – tuščias Al tiglio, atmosfera – oras.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė analizė. Tyrimai atliktai spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System* (Perkin Elmer, JAV). Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro ribose nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

Savitojo paviršiaus ploto ir porų analizė. Tyrimai atlikti *Nova Station A* paviršiaus ploto analizatoriumi. Naudota azoto aplinka, analizės laikas – 1288,5 min, degazavimo temperatūra – 250 $^{\circ}\text{C}$, bandinio tūris – 1 cm^3 , bandinio masė apie 0,2 g. Skaičiavimams naudoti BET, t, BJH ir DR metodai. Eksperimentiniai duomenys buvo gauti dinaminėmis sąlygomis matuojant anglimis adsorbuoto azoto masės X kitimo priklausomybę nuo santykinio slėgio p/p_0 .

BET lygtis [9]:

$$\frac{1}{X\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} = \frac{C-1}{X_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{X_m \cdot C} \quad (2.1)$$

čia p – N_2 parcialinis dujų mišinio N_2 – He slėgis esant 77 K; p_0 – N_2 sočiųjų garų slėgis eksperimento sąlygomis; X_m – N_2 masė monomolekuliniame sluoksnyje, g; C – BET konstanta, priklausanti nuo N_2 adsorbcijos aktyvacijos energijos monomolekuliniame sluoksnyje.

Savitojo paviršiaus plotui (m^2/g) apskaičiuoti naudojama lygtis:

$$S_{BET} = \frac{X_m \cdot N \cdot A_{ad}}{M \cdot m} \quad (2.2)$$

čia N – Avogadro konstanta ($6,023 \cdot 10^{23}$); A_{ad} – adsorbato molekulės užimamas plotas, m^2 ; m – adsorbento bandinio masė, g; M – adsorbato molekulinė masė, g.

Adsorbentų porų pasiskirstymas pagal spindulius apskaičiuojamas Kelvino lygtimi:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -2 \cdot \frac{\gamma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot r_k} \quad (2.3)$$

čia γ – skysto adsorbtivo paviršiaus įtempimas esant 77 K, erg/cm^2 ; V_m – skysto adsorbtivo molio tūris, cm^3/mol ; θ – paviršiaus drėkinimo adsorbatu kampas; R – universaliojo dujų konstanta ($8,134 \cdot 10^7 \text{ erg}/(\text{deg} \cdot \text{mol})$); T – skysto azoto virimo temperatūra, K; r_k – Kelvino spindulys.

t skaičiavimui panaudota Halsey lygtys:

$$t = 3,54 \left[\frac{5}{2,303 \cdot \lg \frac{p_0}{p}} \right]^{1/3} \quad (2.4)$$

Porų tūris apskaičiuojamas iš lygties:

$$V_r = \frac{\bar{r}_p^2}{\bar{r}_k} (1,54 \cdot 10^3 \Delta V_{\text{N}_2} - \Delta t \sum A) \quad (2.5)$$

čia \bar{r}_p , \bar{r}_k – vidutiniai tikrasis ir Kelvino porų spinduliai (p/p_0) $_{n-1}$ – (p/p_0) $_n$ intervale; ΔV_{N_2} – desorbuoto N_2 tūris, cm^3 ; Δt – adsorbuoto N_2 sluoksnio storio pokytis, $\sum A$ – porų paviršiaus plotas, m^2/g .

DR skaičiavimams naudojama lygtis [31]:

$$\ln(V_{ads}) = \ln(V_{DR}) - \left(\frac{RT}{E_{DR}\beta}\right)^2 \cdot \left[\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right]^2 \quad (2.6)$$

čia β – koeficientas (0,33 azotui); E_{DR} – sąveikos energija; V_{DRE} – adsorbuotas tūris.

BJH skaičiavimams naudojama lygtis [32]:

$$V_{ads}(x_k) = \sum_{i=1}^k \Delta V_i(r_i \leq r_c(x_k)) + \sum_{i=k+1}^n \Delta S_i t_i(r_i > r_c(x_k)) \quad (2.7)$$

čia $V_{ads}(x_k)$ – adsorbato tūris; S – paviršiaus plotas, m^2/g ; t – adsorbuoto sluoksnio storis.

Skenuojančioji elektronų mikroskopija ir elektroninė dispersinė spektroskopija (SEM-EDS). Tyrimai atlikti *QUANTA200FEG* skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu ir jame įmontuotu *XFlash 4030* rentgeno spindulių spektrometru. Naudotas žemas vakuumas, didinimas – 100, 500, 10000 kartų SEM ir 1000 kartų EDS tyrimams. Naudotas LFD detektorius, mikroskopo darbinis atstumas – 2-10 nm, skiriamoji geba – 2,5 nm, srovės įtampa – 30 kV.

2.3. Eksperimentinių duomenų statistinio apdorojimo metodika

Skaičiavimuose naudota *Microsoft Excel 2013* programa. Redlicho-Persono lygties parametrą apskaičiuoti buvo naudojamas *Microsoft Excel 2013* priedėlis *Solver*.

Pasirinkto matematinio modelio adekvatumui įvertinti buvo skaičiuojamos determinacijos koeficiento (R^2) ar koreliacijos koeficiento (R) vertės esant 95% pasikliovimo tikimybei.

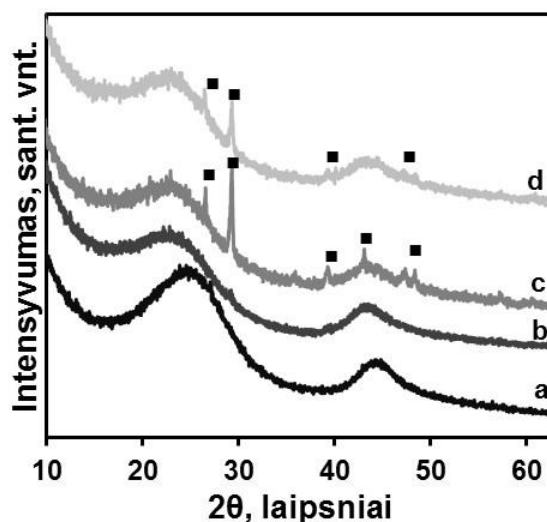
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Kaip minėta metodinėje dalyje, šiame darbe buvo tirtos keturių farmacijoje naudojamų aktyvintų anglių struktūra ir savybės. Literatūroje pasigendama detalesnės informacijos apie šių anglių struktūrą, morfologiją ir adsorbcines savybes. Pradinis šio darbo etapas buvo visapusiška anglių struktūros ir morfologijos analizė.

3.1. Aktyvintų anglių struktūra ir morfologija

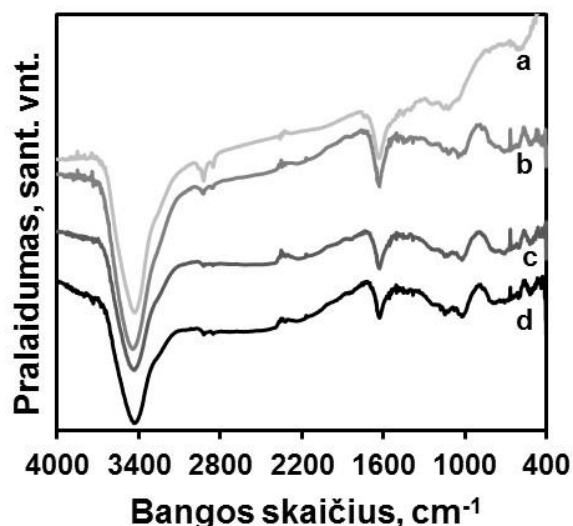
Iš rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatų pastebima (3.1 pav.), kad visoms tirtoms aktyvintoms anglims užfiksuoti platūs difrakcijos maksimumai esant $2\theta = 25^\circ$ ir 45° . Tai būdinga anglims, turinčioms grafitinę kristalitinę struktūrą ir yra siejama su (002) ir (100) grafito plokštumomis [33].

Iš gautų rentgenogramų pobūdžio pastebima, kad PAIRA ir DAILY PHARMA markių anglyse yra papildomų priedų, kurių buvimą patvirtina difrakcijos smailės esant $2\theta = 27^\circ, 29^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 46^\circ$. Šios smailės gali būti siejamos su kristaliniu kalcio aliumosilikatu. Šiuos rezultatus patvirtina ir EDS analizė (3.1 lent.). Iš jų matyti, kad DAILY PHARMA aktyvintoje anglyje yra daugiau kalcio aliumosilikato nei PAIRA anglyje.



3.1 pav. SORBEX (a), CARBON (b), DAILY PHARMA (c) ir PAIRA (d) markių aktyvintų anglių rentgenogramos. Žymėjimas: ■ – kalcio aliumosilikatas

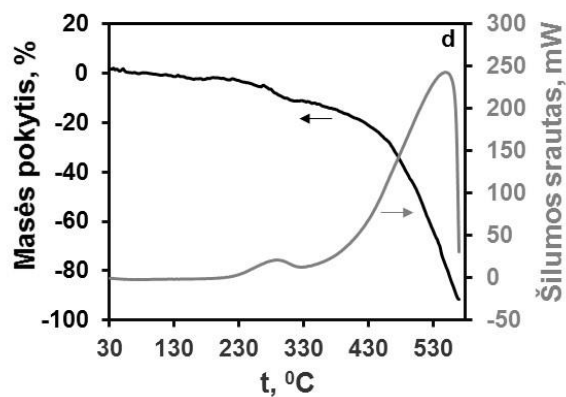
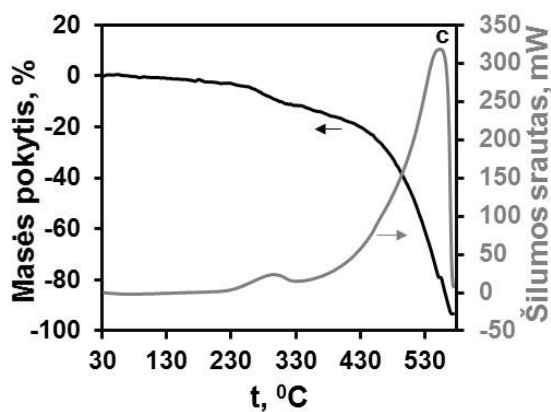
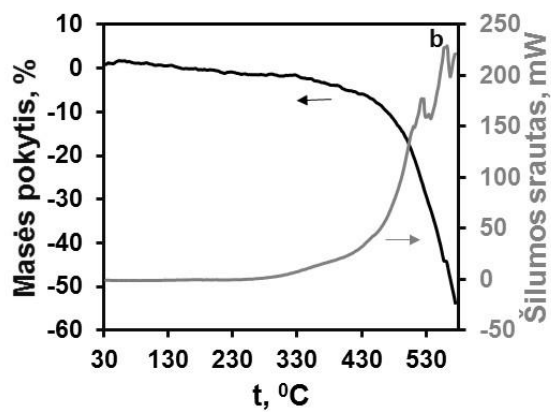
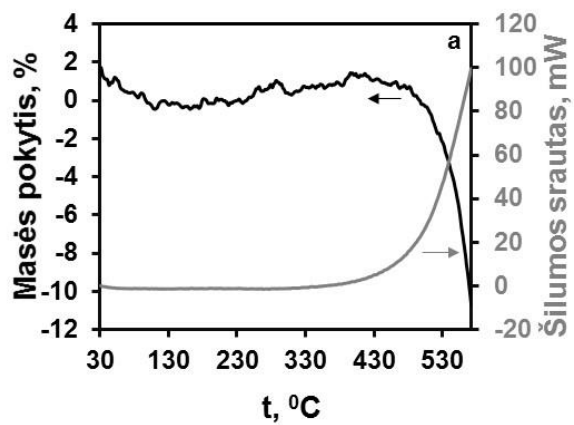
Aktyvintų anglių FTIR spektrai pateikti 3.2 paveiksle. Visoms tirtoms aktyvintoms anglims stebimi absorbcijos pikai gali būti priskirti šioms funkcinėms grupėms: prie 3464 cm^{-1} – O-H virpesiams dėl adsorbuoto vandens; prie 1597 cm^{-1} – C=C virpesiams; prie 2930 cm^{-1} – C-H virpesiams ir CH₂ asimetriniams virpesiams; prie 1118 cm^{-1} – C-O virpesiams [34, 35].



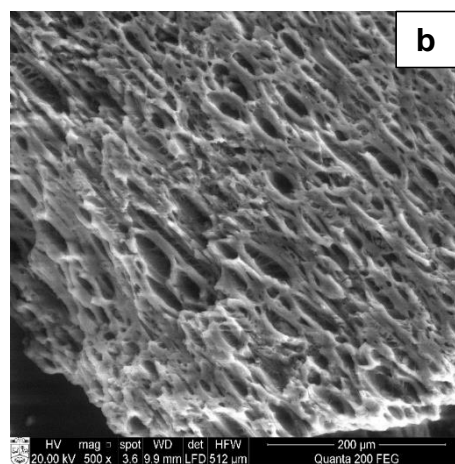
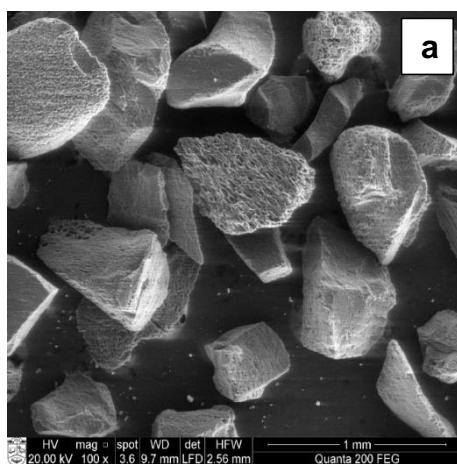
3.2 pav. SORBEX (a), CARBON (b), PAIRA (c) ir DAILY PHARMA (d) markių aktyvintų anglių FTIR spektrai

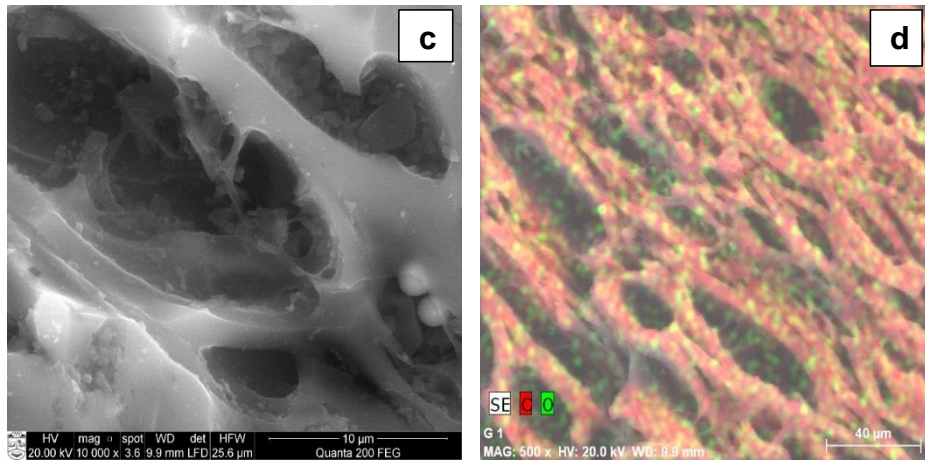
Taikant aktyvintąsias anglias technologiniuose procesuose, ypač svarbus jų parametras – terminis stabilumas. Kaitinimo metu anglyje vykstantiems pokyčiams įvertinti buvo naudojama termogravimetrinė (TG) ir diferencinė skenuojančioji kalorimetrinė (DSK) analizė (3.3 pav.). Iš gautų eksperimentinių duomenų matyti, kad termiškai stabiliausia yra SORBEX markės aktyvintoji anglis: tirtame temperatūrų intervale užfiksuoti 12,73 % masės nuostoliai (3.3a pav.). Kitų analizuotų aktyvintųjų anglių terminis stabilumas mažėja tokia seka: CARBON > PAIRA≈DAILY PHARMA (joms atitinkamai užfiksuoti 55,5, 93,49 ir 93,2 % masės nuostoliai). Pažymėtina, kad PAIRA ir DAILY PHARMA anglių atveju 240-320 °C intervale stebimi egzoterminiai virsmai, lydimi atitinkamai 8,77 % ir 8,92 % masės nuostolių (3.3 c,d pav.). Tai gali būti siejama su anglių sudėtyje esančio kalcio aliumosilikato struktūros kitimais.

SEM nuotraukose pastebima, kad granuliuotų aktyvintų anglių SORBEX (3.4 pav.) ir CARBON (3.5 pav.) anglies dalelės yra stambesnės, joms būdinga labiau porėta struktūra lyginant su PAIRA (3.6 pav.) ar DAILY PHARMA (3.7 pav.) markių anglimis.. Elementų žemėlapiai atskleidė įvairių elementų – anglies, deguonies, kalcio, aliuminio, silicio pasiskirstymą anglių paviršiuje. Elektroninės dispersinės spektroskopijos analizės duomenys apibendrintai pateikti 3.1 lentelėje.

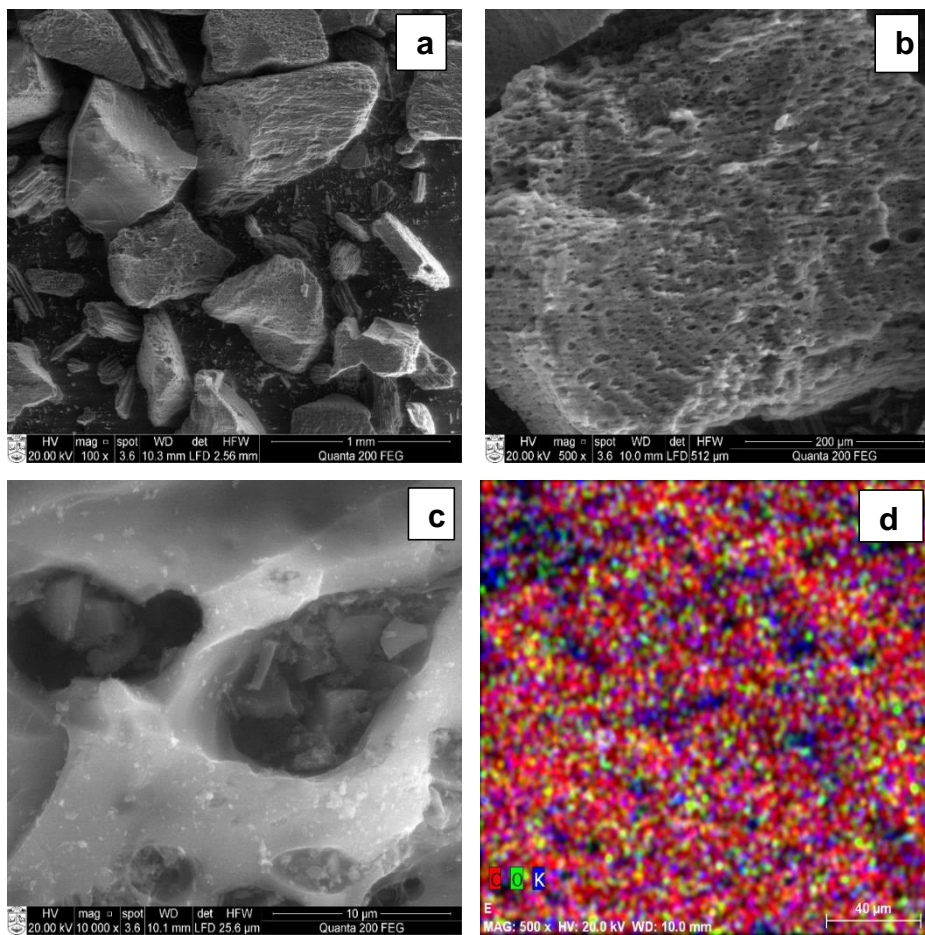


3.3 pav. SORBEX (a), CARBON (b), PAIRA (c) ir DAILY PHARMA (d) markių aktyvintų anglių TG-DSK kreivės

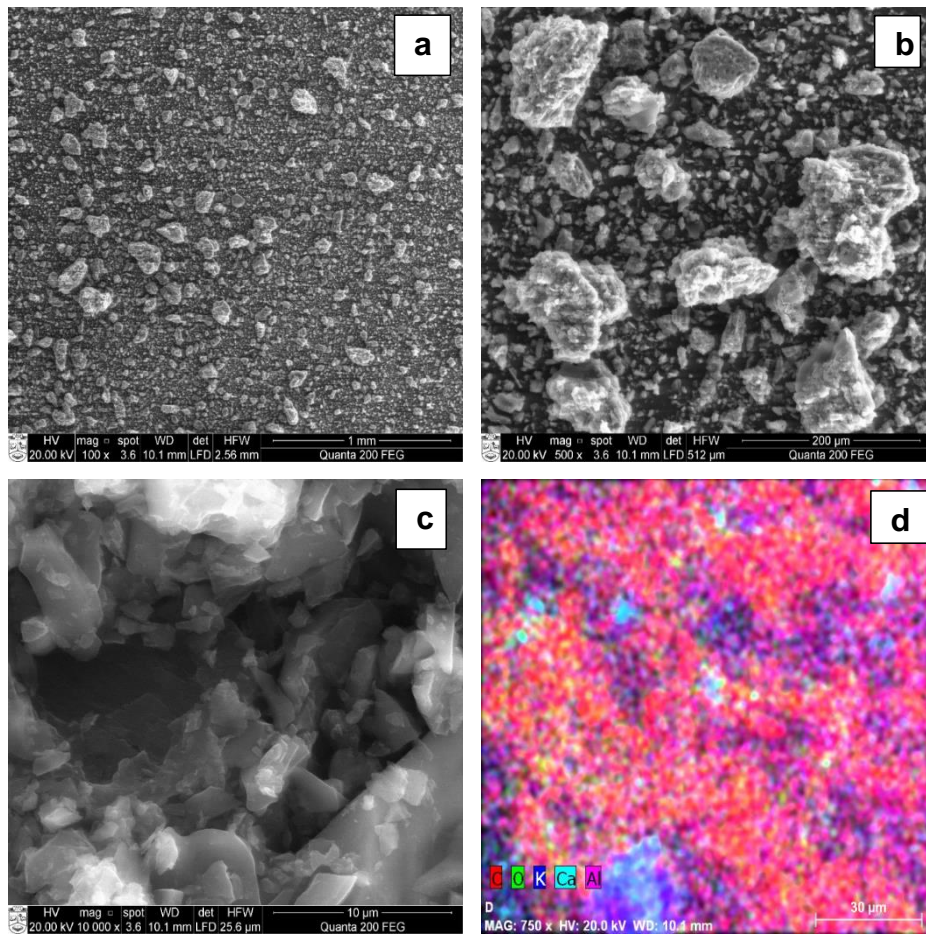




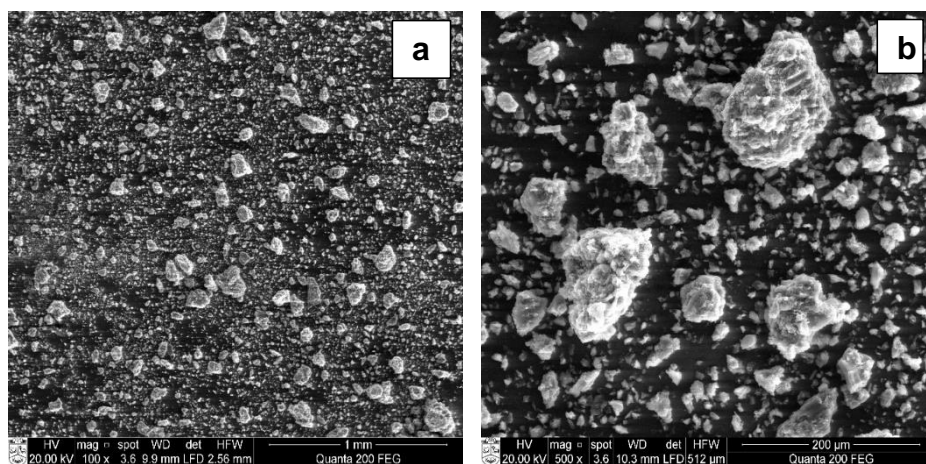
3.4 pav. SORBEX markės aktyvintosios anglies SEM nuotraukos (a, b, c) ir elementų žemėlapis (d) esant skirtingiems didinimams: a – x100, b – x500, c – x10000, d – 1000

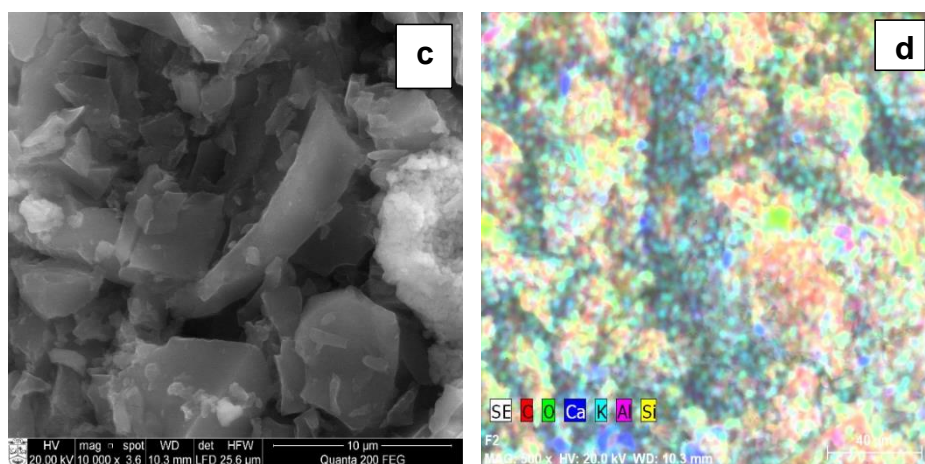


3.5 pav. CARBON markės aktyvintosios anglies SEM nuotraukos (a, b, c) ir elementų žemėlapis (d) esant skirtingiems didinimams: a – x100, b – x500, c – x10000, d – 1000



3.6 pav. PAIRA markės aktyvintosios anglies SEM nuotraukos (a, b, c) ir elementų žemėlapis (d) esant skirtingiems didinimams: a – x100, b – x500, c – x10000, d – 1000



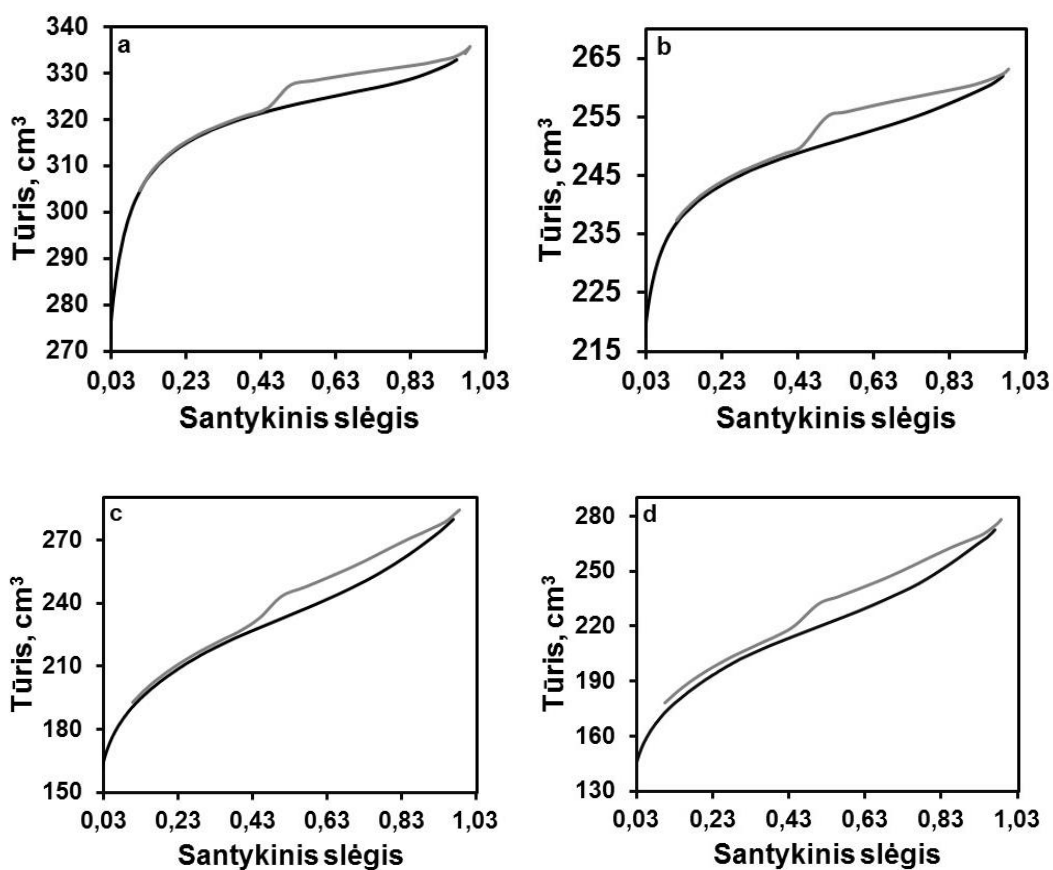


3.7 pav. DAILY PHARMA markės aktyvintosios anglies SEM nuotraukos (a, b, c) ir elementų žemėlapis (d) esant skirtingiems didinimams: a – x100, b – x500, c – x10000, d – 1000

3.1 lentelė. Įvairių aktyvintųjų anglių EDS kiekybinės analizės duomenys (at.%)

Elementas	SORBEX	CARBON	PAIRA	DAILY PHARMA
C	86,36	86,33	64,37	65,39
O	13,63	12,92	28,19	31,94
K	-	0,75	0,6	0,58
Al	-	-	5,53	0,49
Si	-	-	0,58	-
Ca	-	-	0,72	1,58

Visose azoto adsorbcijos-desorbcijos izotermėse (3.8 pav.) stebima H4 tipo histerezės kilpa santykinio slėgio $p/p_0 = 0,42-0,9$ ribose. Tai reiškia, kad SORBEX, CARBON, PAIRA ir DAILY PHARMA aktyvintose anglyse vyrauja mikroporos ir mezoporos. Apskaičiuotos BET lygties konstantos C vertės (3.2 lentelė) nepakliūna į 50-250 intervalą, o tai reiškia, kad savitojo paviršiaus ploto įvertinimas pagal BET lygtį nėra visiškai tikslus. Šiuo atveju tinkamesnis būdas savitajam paviršiaus plotui apskaičiuoti yra t ir DR metodai (3.9 pav.). Šiame paveiksle pateikti ir BET skaičiavimo rezultatai siekiant palyginti su kitais metodais apskaičiuotomis savitojo paviršiaus ploto vertėmis įvairioms aktyvintoms anglims.

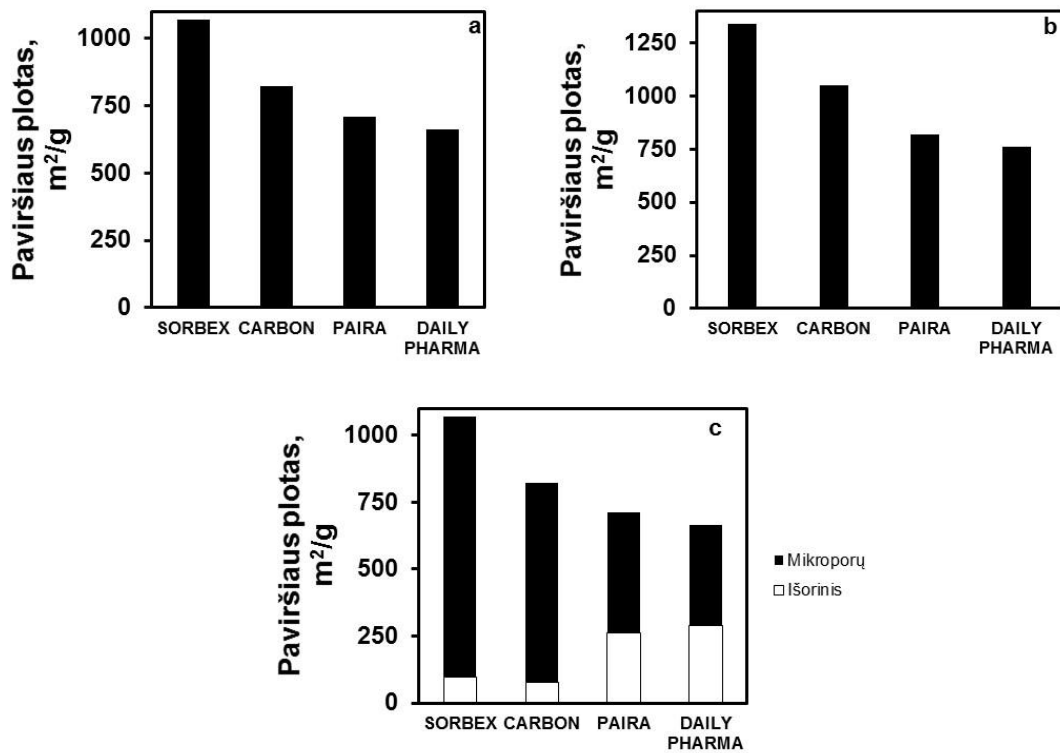


3.8 pav. Azoto adsorbcijos ir desorbcijos izotermės SORBEX (a), CARBON (b), PAIRA (c) ir DAILY PHARMA (d) aktyvintoms anglims

3.2 lentelė. BET lygties C konstantos vertės gautos pagal 2.1 lygtį

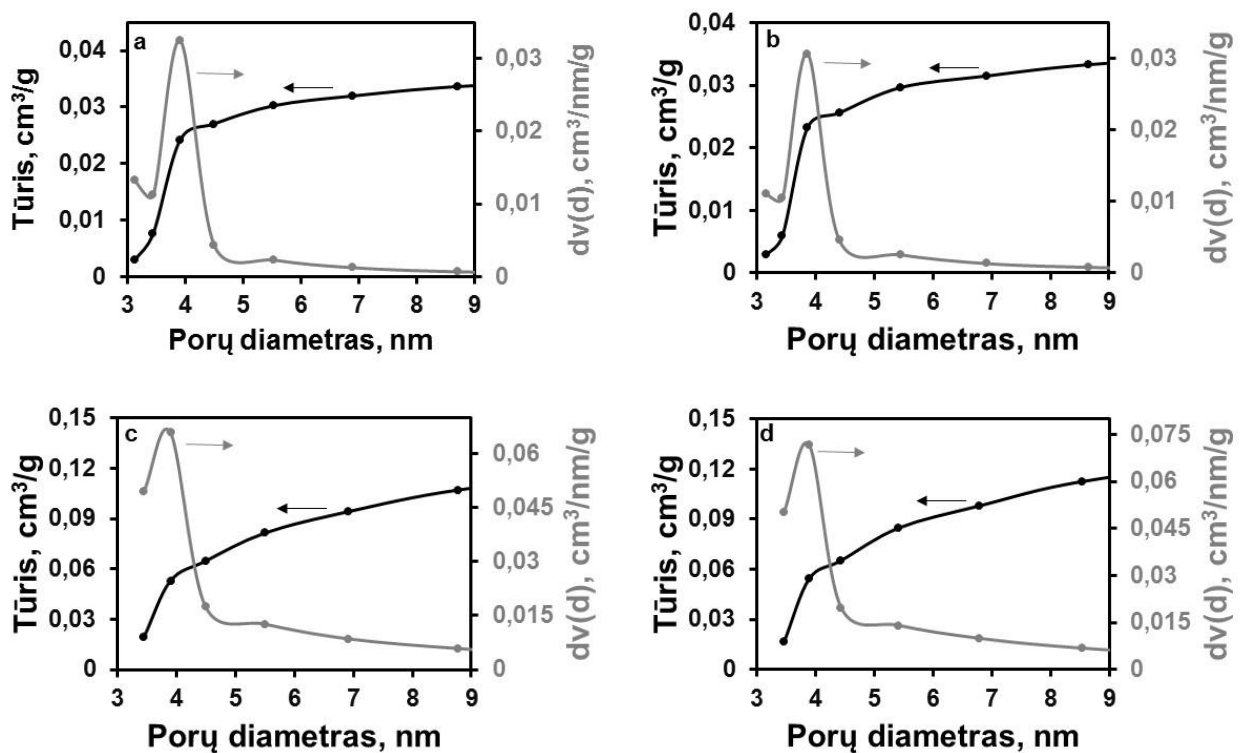
C konstantos vertė	SORBEX	CARBON	PAIRA	DAILY PHARMA
	-110,33	-98,91	-255,71	-795,58

3.9 paveiksle pastebima, kad aktyvintų anglių savitasis paviršiaus plotas, apskaičiuotas įvairiais metodais, mažėja šia tvarka: SORBEX > CARBON > PAIRA > DAILY PHARMA. Pastebima, kad SORBEX ir CARBON markių aktyvintų anglių mikroporų paviršiaus plotas yra daug didesnis nei išorinis, tuo tarpu PAIRA ir DAILY PHARMA anglių atveju šie plotai apylygiai.



3.9 pav. Aktyvintų anglių savitojo paviršiaus ploto vertės, apskaičiuotos taikant BET (a), DR (b), t (c) metodus

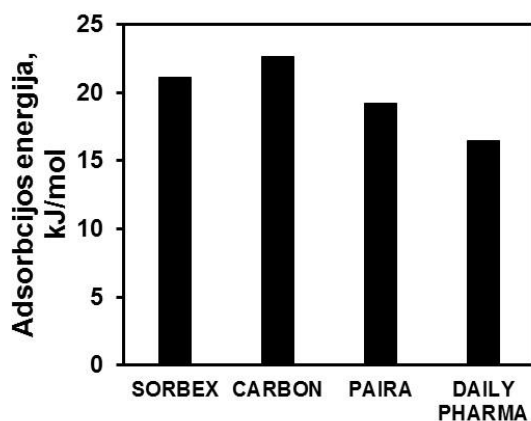
Nustatyta, kad aktyvintų anglių porų tūris priklauso nuo porų skersmens (3.10 pav.).



3.10 pav. BJH metodu apskaičiuotas diferencinis porų pasiskirstymas pagal skersmenis ir porų tūris skirtingoms anglims: a – SORBEX; b – CARBON; c – PAIRA; d – DAILY PHARMA

Nustatyta, kad SORBEX ir CARBON aktyvintose anglyse yra smulkesnių porų (3.10a ir 3.10b pav.) nei PAIRA ir DAILY PHARMA anglių atveju (3.10c ir 3.10d pav.), tačiau visoms aktyvintoms anglims vidutinis porų skersmuo yra panašus ir artimas 4 nm.

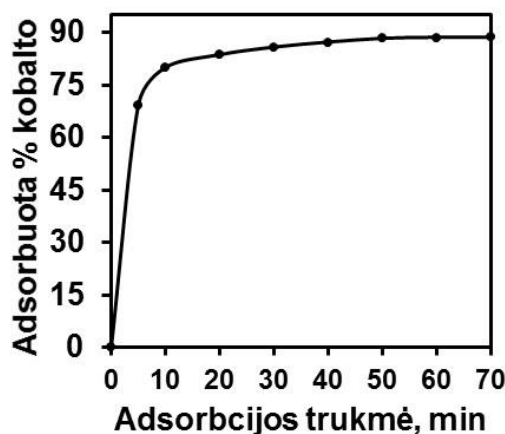
Didžiausia azoto adsorbcijos šiluma būdinga CARBON ir SORBEX aktyvintoms anglims (3.11 pav.).



3.11 pav. Azoto adsorbcijos ant aktyvintų anglių energija

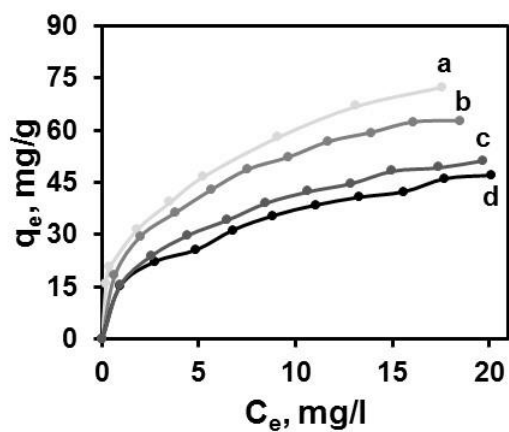
3.2. Aktyvintų anglių adsorbcinė geba

Preliminariais tyrimais nustatyta, kad kobalto(II) jonų adsorbcijos pusiausvyra nusistovi per 60 min. (3.12 pav.). Ištyrus adsorbciją 20–50 °C sąlygomis nustatyta, kad temperatūra turi mažai įtakos adsorbcijos greičiui, todėl tolesni adsorbcijos matavimai atlikti tokiomis sąlygomis: temperatūra – 25 °C, trukmė – 60 min, anglies kiekis – 0,1 g/l, pradinė kobalto(II) jonų koncentracija – 10–100 mg/l.



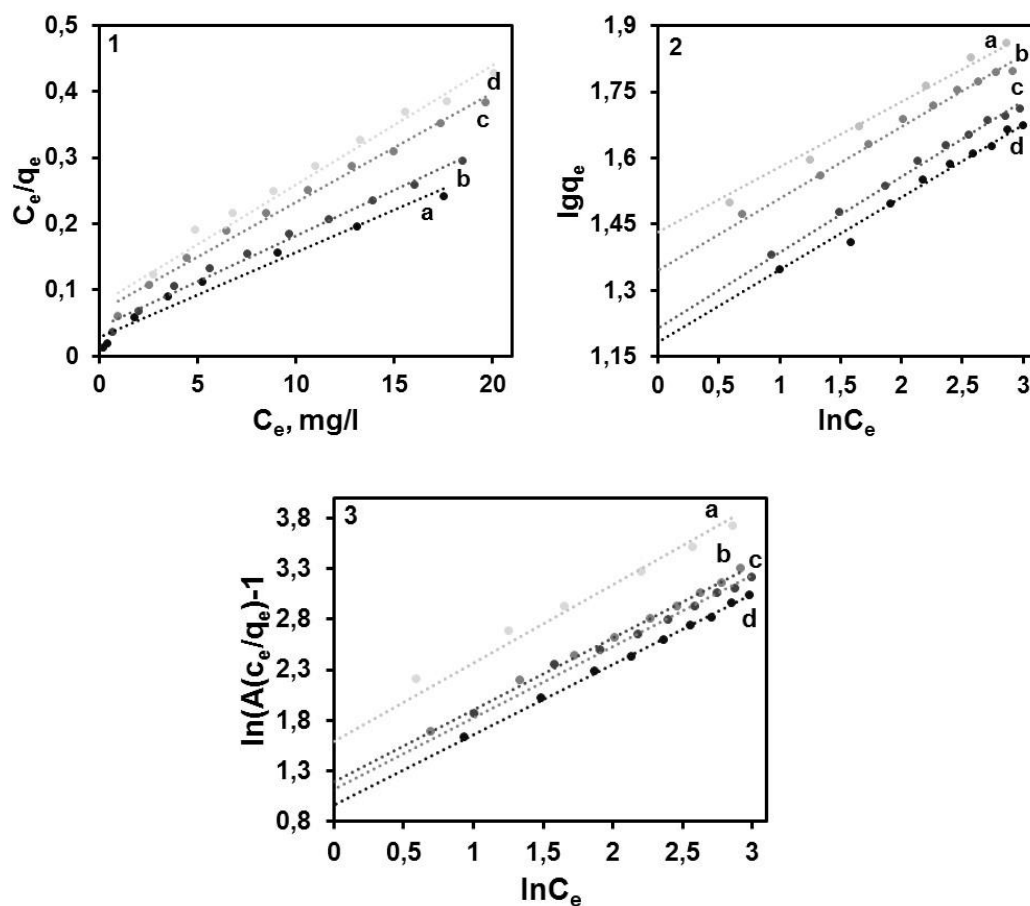
3.12 pav. Kobalto(II) jonų adsorbcijos SORBEX markės aktyvinta anglimi kinetinė kreivė. Eksperimento sąlygos: temperatūra – 25 °C, anglies kiekis – 0,1 g/l, pradinė kobalto(II) chlorido koncentracija – 50 mg/l

3.13 paveiksle pateiktos kobalto(II) jonų adsorbcijos izotermės įvairioms aktyvintoms anglims. Remiantis adsorbcijos iš vandeninių tirpalų izotermių klasifikacija (1.3 pav.), gautosios priskirtinos L tipui.



3.13 pav. Kobalto(II) jonų adsorbcijos SORBEX (a), CARBON (b), PAIRA (c) ir DAILY PHARMA (d) aktyvintomis anglimis izotermės

Gautiems eksperimento rezultatams aprašyti taikyti Lengmiūro, Freundlichio ir Redlichio-Petersono adsorbcijos modeliai (3.14 pav.).

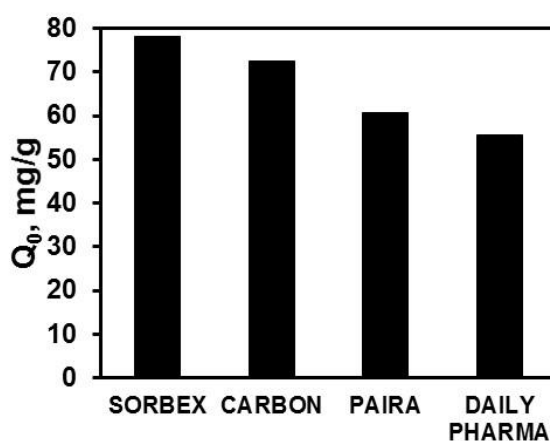


3.14 pav. Lengmiūro (1), Freundlichio (2) ir Redlichio-Petersono (3) izotermių tiesinės priklausomybės kobalto(II) jonų adsorbcijos parametrams apskaičiuoti. Aktyvintos anglis: SORBEX (a), CARBON (b), PAIRA (c) ir DAILY PHARMA (d). Skaičiavimams naudoti 3.13 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys

Skaičiavimo rezultatai apibendrintai pateikti 3.3 lentelėje. Iš jų nustatyta, kad matematiniu požiūriu visi modeliai tinkami eksperimentiniams duomenims aprašyti (determinacijos koeficientas $R^2 > 0,975$). Siekiant kiekybiškai palyginti įvairių anglių adsorbcinę gebą, pasirinkome Lengmiūro izotermės parametras – maksimalų adsorbuotos medžiagos kiekį Q_0 (mg/g). Iš 3.3 lentelėje ir 3.15 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad didžiausia adsorbcinė geba kobalto(II) jonų atžvilgiu yra būdinga SORBEX markės aktyvintai angliai. Tirtų anglių adsorbcinė geba mažėja šia seka: SORBEX > CARBON > PAIRA > DAILY PHARMA. Sugretinus šiuos duomenis su pateiktaisiais 3.9 paveiksle stebima tiesioginė adsorbuotų kobalto(II) jonų kiekio priklausomybė nuo aktyvintų anglių savitojo paviršiaus ploto.

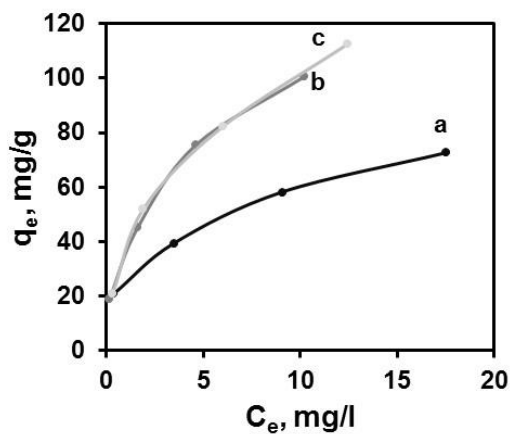
3.3 lentelė. Apskaičiuotieji Lengmiūro, Freundlichio ir Redlichio-Petersono adsorbcijos izotermių parametrai

ADSORBENTAS	Parametrai									
	Lengmiūro			Freundlichio			Redlichio-Petersono			
	Q_0 , mg/g	b, L/mg	R^2	K_f , $\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$	n	R^2	A, L/g	B, (L/mg) ^g	g	R^2
SORBEX	78,13	0,44	0,972	27,01	2,94	0,996	175,73	6,29	0,65	0,994
CARBON	72,46	0,31	0,990	22,12	2,67	0,995	94,88	3,34	0,71	0,999
DAILY PHARMA	55,56	0,23	0,979	15,23	2,65	0,993	60,52	3,29	0,67	0,994
PAIRA	60,61	0,24	0,989	16,35	2,53	0,997	57,37	2,65	0,69	0,999



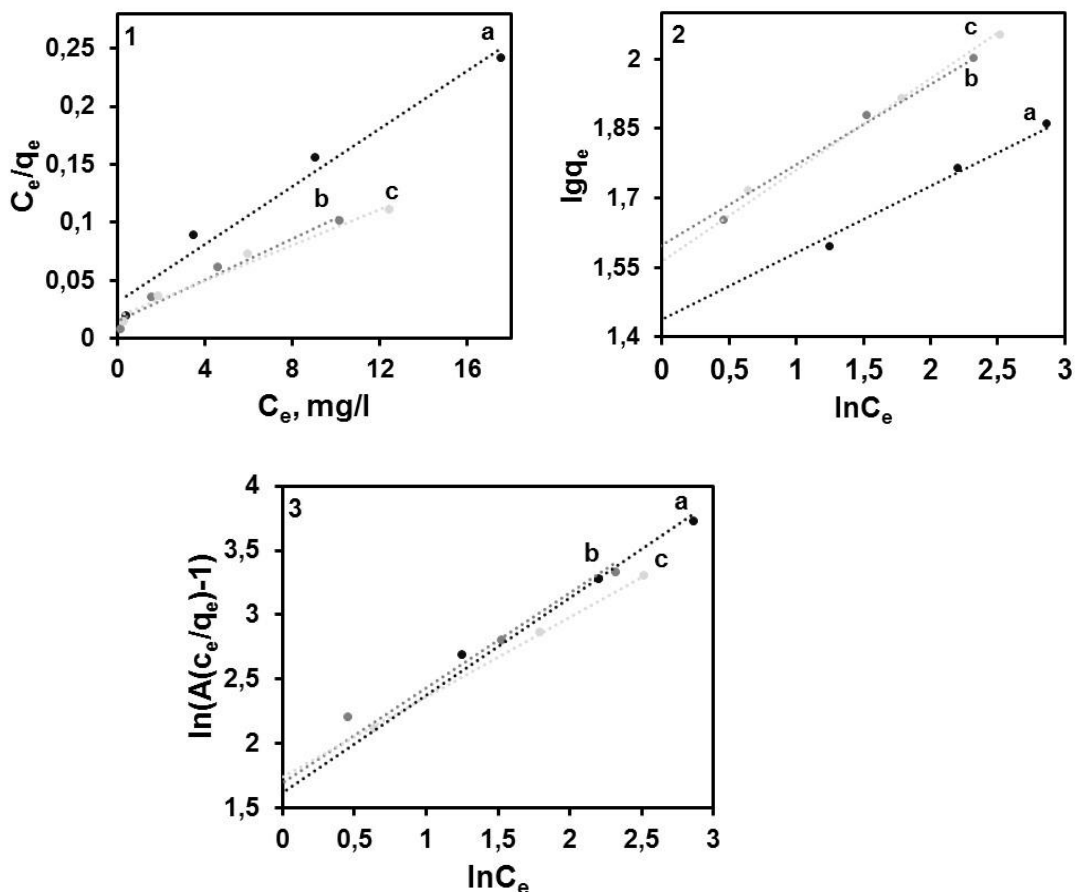
3.15 pav. Lengmiūro adsorbcinės gebos Q_0 palyginimas skirtingoms aktyvintoms anglims

Tyrimo metu nustatyta, kad anijonai turi įtakos kobalto(II) jonų adsorbcijai ant SORBEX aktyvintos anglies (3.16 pav.). Didžiausia adsorbcinė geba gauta, kuomet naudojamas kobalto(II) acetato, o mažiausia – kobalto(II) chlorido tirpalai.



3.16 pav. CoCl_2 (a), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (b) ir $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (c) adsorbcijos SORBEX markės aktyvinta anglimi izotermės

Ekperimentiniam duomenim aprašyti tinka Lengmiūro, Freundlichio ir Redlichio-Petersono adsorbcijos modeliai (3.17 pav. ir 3.4 lentelė) – gaunamas determinacijos koeficientas $R^2 > 0,968$.

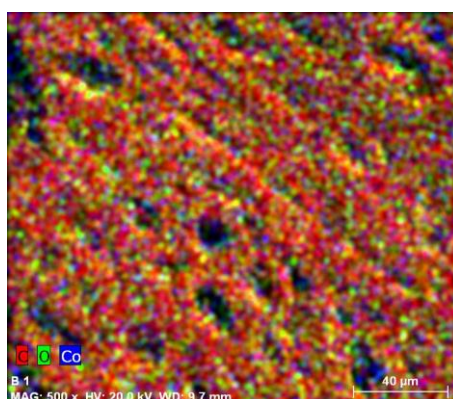


3.17 pav. Lengmiūro (1), Freundlichio (2) ir Redlichio-Petersono (3) izotermių tiesinės priklausomybės CoCl_2 (a), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (b) ir $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (c) adsorbcijos SORBEX markės anglimi parametrams apskaičiuoti. Skaičiavimams naudoti 3.16 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys

3.4 lentelė. Apskaičiuotieji Lengmiūro, Freundlichio ir Redlichio-Persono adsorbcijos izotermių parametrai tiriant įvairių kobalto(II) druskų adsorbciją SORBEX markės aktyvinta anglimi

TIRPALAS	Parametrai									
	Lengmiūro			Freundlichio			Redlichio-Persono			
	Q ₀ , mg/g	b, L/mg	R ²	K _f , mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹	n	R ²	A, L/g	B, (L/mg) ^g	g	R ²
CoCl ₂	78,13	0,44	0,972	27,01	2,94	0,996	175,73	6,29	0,65	0,994
Co(NO ₃) ₂	113,64	0,59	0,968	39,65	2,50	0,997	285,60	5,97	0,68	0,978
Co(CH ₃ CO ₂) ₂	129,87	0,41	0,976	36,58	2,19	0,997	253,96	5,65	0,62	1,000

3.18 paveiksle pastebima, kad SORBEX aktyvintos anglies paviršiuje kobalto jonai adsorbuojami anglies porose.



3.18 pav. EDS elementų žemėlapis SORBEX markės aktyvintai angliai po kobalto jonų adsorbcijos esant x1000 didinimui

IŠVADOS

1. Ištyrus aktyvintų anglių struktūrą ir paviršiaus sudėtį nustatyta, kad SORBEX ir CARBON markių anglyse vyrauja gryna anglis, o PAIRA ir DAILY PHARMA anglyse papildomai aptinkami kalcio aliumosilikatai (iki 7 at.%).
2. Terminiškai stabiliausia yra SORBEX markės aktyvintoji anglis: kaitinant oro aplinkoje iki 575 °C užfiksuoti 12,73 % masės nuostoliai. Analogiškomis sąlygomis CARBON, PAIRA ir DAILY PHARMA anglims nustatyti atitinkamai 55,5, 93,49 ir 93,2 % masės nuostoliai.
3. Eksperimentiškai įvertinta, kad visose tirtosiose anglyse vyrauja 4 nm skersmens poros, o didžiausias savitasis paviršiaus plotas ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) būdingas SORBEX markės adsorbentui.
4. Ištyrus Co(II) jonų adsorbciją nustatyta, kad didžiausia adsorbcinė geba yra būdinga SORBEX markės aktyvintai angliai. Adsorbuoto kobalto kiekis tiesiogiai priklauso nuo naudojamos anglies savitojo paviršiaus ploto ir mažėja šia seka: SORBEX > CARBON > PAIRA > DAILY PHARMA.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Khoshnabadi R.J., Lotfi H., Vadi M. Adsorption isotherms of penicillin by activated carbon and graphene with model Langmuir, Freundlich and Temkin. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2015, 6(3), 1469-1475.
2. Lee T., Ooi C.H., Othman R., Yeoh F.Y. Activated carbon fiber – the hybrid of carbon fiber and activated carbon. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2014, 36, 118-136.
3. Leimkuehler E.P. Production, characterization, and applications of activated carbon. *A thesis*. University of Missouri. 2010.
4. Cecen F. Activated carbon. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Chapter Activated Carbon*. 2014, Wiley, pp 1-34.
5. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007, 11(9), 1966-2005.
6. Chowdhury Z.Z., Hamid S.B.A., Das R., Hasan R., Zain S.M., Khalid K., Uddin N. Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solutions. *Bioresources*. 2013, 8(4), 6523-6555.
7. Deliyanni E.A., Kyzas G.Z., Triantafyllidis K.S., Matis K.A. Activated carbons for the removal of heavy metal ions: A systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. *Open Chemistry*. 2015, 13, 699-708.
8. Kulkarni S., Kaware J. Regeneration and recovery in adsorption – a review. *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*. 2014, 1(8), 61-64.
9. Dabrilaitė G. $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_{\text{akt}}\text{-Me}_x\text{O}_y$ adsorbentų-katalizatorių: sintezė, savybės ir panaudojimas. Doktoro disertacija. Kauno technologijos universitetas. Kaunas, 2004.
10. Goyal M. Nonenvironmental industrial applications of activated carbon adsorption. In: *Novel Carbon Adsorbents*. 2012, pp 605-638.
11. Barbusinski K., Kalemba K., Kasperczyk D., Urbaniec K., Kozik V. Biological methods for odor control – a review.
12. Isono H., Miyaura S., Mikawa R. Activated carbon chromatography of amino acids and related compounds – application for the detection of drug metabolites. *Eisei Kagaku*. 2008, 27(1), 38-44.
13. Govind A. Review on carbon electrodes in microbial fuel cell. *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2015, 2(8), 424-427.

14. Alkhatib A.J., Al Zailaey K. Medical and environmental applications of activated charcoal – review article. *European Scientific Journal*. 2015, 11(3). 50-56.
15. Mohammad-Khan A., Ansari R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review. *International Journal of ChemTech Research*. 2009, 1(4), 859-864.
16. Valatka E. Cheminių reakcijų inžinerija. Leidykla: TEV. Kaunas. 2012.
17. Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimisa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. 2007,22,249-275.
18. Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010, 156, 2-10.
19. Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 141, 381-394.
20. Ho Y.S., Chiu W.T., Wang C.C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*. 2005, 96, 1285-1291.
21. Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 141, 401-411.
22. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Reinoso F.R., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gasses, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015, 87(9-10), 1051-1069.
23. Sheikh I. Cobalt poisoning: a comprehensive review of the literature. *Journal of Medical Toxicology and Clinical Forensic Medicine*. 2016, 2, 1-6.
24. Kyzas G.Z., Deliyanni E.A., Matis K.A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces Applications: Physicochemical engineering aspects*. 2016, 490, 74-83.
25. Abbas M., Kaddour S., Trari M. Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering chemistry*. 2014, 20, 745-751.
26. Tounsadi H., Khalidi A., Machrouhi A., Farnane M., Elmoubarki R., Elhalil A., Sadiq M., Barka N. Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. biomass: optimization of preparation conditions and heavy metal removal using experimental

- design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016, 4, 4549-4564.
27. Thilagavathy P., Santhi T. Kinetics, isotherms and equilibrium study of Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions by *acacia nilotica* leaf carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2014, 22, 1193-1198.
 28. Bhatnagar A., Minocha A.K., Sillanpaa M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*. 2010, 48, 181-186.
 29. Kobya M., Demirbas E., Senturk E., Ince M. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*. 2005, 96, 1518-1521.
 30. Demirbas E. Adsorption of Cobalt(II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells. *Adsorption Science & Technology*. 2003, 21(10), 951-963.
 31. Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET- and t-plot. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010, 132, 572-575.
 32. Marczewski A.W. Barret-Joyner-Halenda (BJH) calculation scheme. 2002
 33. Badie S. Girgis, Yassin M. Temerk, Mostafa M. Gadelrab and Ibrahim D. Abdullah. X-ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under Various Conditions. *Carbon Science*. 2007, 8(2), 95-100.
 34. Devi R.S., Selvan C.S.A., Tamilarasi M. Preparation and Characterization of Activated Carbon from *Caesalpinia pulcherrima* Pod. *Journal of Environmental Nanotechnology*. 2015, 4(2), 19-22.
 35. Babu R.A., Manivannan G., Jothivenkatachalam K., S. Karthikeyan. Characterization studies of activated carbon from low cost agricultural waste *Leucaena leucocephala* seed shell. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2015, 8(3), 330-338.