

Krzysztof KUŚMIEREK, Andrzej ŚWIĄTKOWSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
e-mail: krzysztof.kusmierек@wat.edu.pl, a.swiatkowski@wp.pl

Wpływ chemii powierzchni węgla aktywnych na adsorpcję kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego

The Influence of Surface Chemistry of the Activated Carbons on the Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid

The aim of this study was to investigate the effect of surface chemistry of the activated carbons on the adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). The 2,4-D was adsorbed on non-modified Norit R3-ex activated carbon (AC-NM) as well as on activated carbons modified by oxidation with concentrated nitric acid (AC-HNO₃) and by heat treatment in ammonia at 900°C (AC-NH₃). Adsorption isotherms of the 2,4-D on the activated carbons were analyzed using the Freundlich, Langmuir and Langmuir-Freundlich models. The Langmuir equation was slightly better fitted to the experimental data with the correlation coefficients better than 0.99. The values of the Langmuir maximum adsorption capacity (q_m) were 2.945, 2.740 and 3.297 mmol/g for the AC-NM, AC-HNO₃ and AC-NH₃ activated carbons, respectively. The adsorption capacity of the activated carbons increased in the order: AC-HNO₃ < AC-NM < AC-NH₃. The best adsorbent was activated carbon with basic properties, while the worst adsorption properties were observed for the activated carbon with acidic properties. The acid treatment of activated carbon produced a large number of oxygen-containing functional groups on the carbon surface as it increases its acidic property and, in consequence, reduces the adsorption of the 2,4-D. The treatment of activated carbon with ammonia at high temperature leads to the formation of nitrogen-containing groups. The basic properties of the carbon surface enhance the interaction between activated carbon and acid molecules (dipole-dipole, H-bonding, covalent bonding) causing the increased adsorption of the 2,4-D from water. The effect of pH on the adsorption of 2,4-D onto activated carbons was also studied. The adsorption of the 2,4-D was almost constant at the pH range of 2.0-2.6 and decreased with the further increasing in the pH. The solution pH determines the adsorbent charge and the protonation or dissociation of the adsorbate. The pK_a of 2,4-D is 2.8, and at a pH greater than the pK_a value, the herbicide existed predominantly in anionic forms. As the pH increased, the degree of dissociation of 2,4-D increased, thereby making it more negatively charged. The values of the point of zero charge (pH_{PZC}) were 6.10, 3.35 and 7.85 for the AC-NM, AC-HNO₃ and AC-NH₃ activated carbons, respectively. At pH of less than the pH_{PZC} , the surface of the carbon had a net positive charge; at a pH greater than pH_{PZC} , the surface had a net negative charge. The large reduction in the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption at highly basic conditions can be attributed to the electrostatic repulsion between the negatively charged activated carbons and the dissociated 2,4-D molecules. The experimental results demonstrate that the surface chemistry of the activated carbons affects significantly the adsorption of the 2,4-D and should be taken into account when choosing an adsorbent for the removal of the herbicide from water.

Keywords: 2,4-D, adsorption, activated carbon, surface chemistry

Wstęp

Wzrastające rokrocznie zastosowanie środków ochrony roślin w rolnictwie nie pozostaje bez wpływu na środowisko naturalne. Jednym z najczęściej stosowanych herbicydów, zarówno w Polsce, jak i na świecie, jest kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D). Ten herbicyd z grupy regulatorów wzrostu jest, niestety, również toksyczny dla zwierząt oraz człowieka - podejrzewany jest o właściwości kancerogenne i mutagenne [1]. Obecność herbicydu stwierdzono m.in. w wodach powierzchniowych i gruntowych na terenach rolniczych Wielkopolski [2] i Dolnego Śląska [3]. Z powodu wysokiej toksyczności i dużej odporności na degradację obecność 2,4-D w środowisku, zwłaszcza w wodzie, już od szeregu lat stanowi poważny problem wymagający szybkiego działania. W obecnych realiach gospodarczych rezygnacja ze stosowania środków ochrony roślin jest niemożliwa, rozwiązaniem pozostaje więc wykorzystanie odpowiednich metod ich usuwania i degradacji. Spośród wszystkich dostępnych technik oczyszczania wody adsorpcja, zwłaszcza na węglach aktywnych, wydaje się najbardziej skuteczna i wciąż najczęściej stosowana. Skuteczność węgla aktywnych w usuwaniu herbicydu z roztworów wodnych została udowodniona w wielu pracach [4-15]. W większości prac do adsorpcji zastosowano komercyjnie dostępne węgle aktywne lub też węgle przygotowane przez autorów z różnych prekursorów. Rzadko kiedy porównywane były różne węgle aktywne, a jeśli już, to rozpatrywane były raczej ich właściwości fizyczne (powierzchnia właściwa, rozkład porów) niż chemiczne. A przecież występowanie powierzchniowych grup funkcyjnych odgrywa równie istotną rolę w adsorpcji cząsteczek organicznych jak struktura porowata węgla aktywnego. Grupy funkcyjne nadają powierzchni węgla charakter amfoteryczny, a tym samym, w zależności od warunków (m.in. pH roztworu czy też natury chemicznej adsorbentu), mogą zwiększać lub zmniejszać jego zdolności adsorpcyjne [16]. Według naszej wiedzy, wpływ chemii powierzchni węgla aktywnych na adsorpcję kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego nie był badany.

W pracy zbadano adsorpcję kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z roztworów wodnych na węglu aktywnym R3-ex Norit o niemodyfikowanej powierzchni (AC-NM) oraz węgla utlenianym stężonym kwasem azotowym(V) (AC-HNO₃) i wygrzewanym w amoniaku w temperaturze 900°C (AC-NH₃). Zbadano wpływ pH roztworu wodnego oraz adsorpcję w warunkach równowagowych.

1. Materiały i metodyka badań

Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) pochodził z firmy Acros Organics (Belgia), pozostałe odczynniki zakupiono w firmie Avantor Performance Materials (Polska). Granulowany węgiel aktywny R3-ex (Norit, Holandia) został odpopielony za pomocą stężonego kwasu fluorowodorowego i chlorowodorowego, a następnie utleniony stężonym HNO₃ (3 h, 80°C) lub wygrzewany przez 3 godziny w NH₃ w temperaturze 900°C [17]. Najważniejsze właściwości fizykochemiczne charakteryzujące powierzchnię węgla aktywnych przedstawiono w tabeli 1. Przed użyciem

adsorbenty zostały wysuszone do stałej masy w suszarce próżniowej w temperaturze 120°C.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne zastosowanych węgla aktywnych [17]

Table 1. Physicochemical properties of the tested activated carbons [17]

Adsorbent	S_{BET} m ² /g	V_{mi} cm ³ /g	V_{me} cm ³ /g	pH _{PZC}	Zawartość O lub N % wag.
AC-NM	1390	0,46	0,081	6,10	(O) 4
AC-HNO ₃	1300	0,45	0,541	3,35	(O) 12
AC-NH ₃	1210	0,41	0,138	7,85	(N) 2

Punkt izoelektryczny (pH_{PZC}) badanych adsorbentów wyznaczono na podstawie metody opisanej przez Ferro-Garcia i innych [18]. Do kolb Erlenmeyera wprowadzono po 0,02 dm³ NaCl (0,01 mol/dm³) doprowadzonego do odpowiedniego pH za pomocą 0,1 mol/dm³ HCl lub NaOH oraz 0,05 g węgla aktywnego. Kolby wytrząsano przez 24 h, następnie roztwory przesączono i zmierzono ich pH. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślono zależność pH końcowego (pH_K) od pH początkowego roztworu (pH_P). Wartość pH_{PZC} wyznaczono graficznie jako punkt przecięcia doświadczalnej krzywej zależności pH_K vs. pH_P z teoretyczną prostą nachyloną do osi pod kątem 45°.

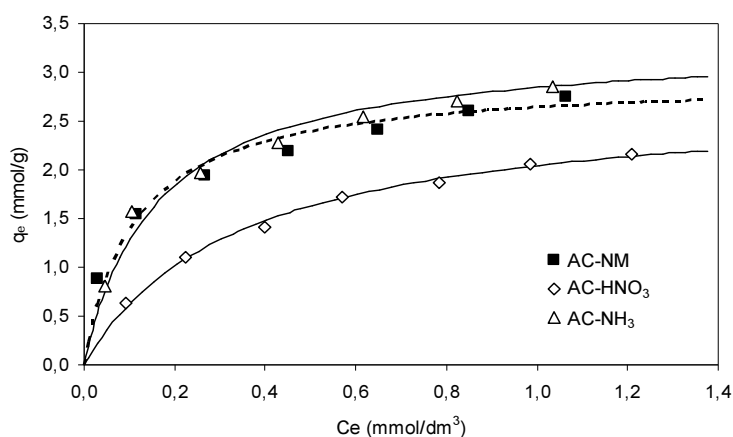
Badania adsorpcyjne prowadzono w kolbach Erlenmeyera zawierających po 0,04 dm³ roztworów 2,4-D o odpowiednim stężeniu i 0,01 g adsorbentu. Kolby wytrząsano ze stałą prędkością 200 obr/min w temperaturze 25°C przez 6 godzin. Stężenia herbicydu oznaczano spektrofotometrycznie (Cary 3E, Varian, USA) przy długości fali $\lambda = 280$ nm. Izotermy adsorpcji wyznaczono dla stężeń początkowych adsorbentu w zakresie od 0,25 do 2,0 mmol/dm³. Wpływ pH zbadano dla roztworów 2,4-D o stężeniu początkowym 0,5 mmol/dm³. Roztwory przed dodaniem węgla aktywnego doprowadzono do odpowiedniego pH (2÷10) za pomocą 0,01 mol/dm³ roztworów NaOH lub H₂SO₄. Ilość 2,4-D, która uległa zaadsorbowaniu w stanie równowagi (q_e), została obliczona z zależności:

$$q_e = V \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (1)$$

gdzie: C₀ - stężenie początkowe 2,4-D, mmol/dm³; C_e - stężenie równowagowe, mmol/dm³; V - objętość roztworu, dm³; m - masa adsorbentu, g.

2. Wyniki i dyskusja

Izotermy adsorpcji 2,4-D z roztworów wodnych na węglach AC-NM, AC-HNO₃ i AC-NH₃ zostały przedstawione na rysunku 1. Do opisu uzyskanych danych eksperymentalnych zastosowano trzy modele matematyczne - równania izoterm Freundlicha, Langmuira oraz Langmuira-Freundlicha [19]. Równania poszczególnych izoterm oraz wyliczone parametry opisujące adsorpcję 2,4-D na wszystkich węglach aktywnych zostały przedstawione w tabeli 2.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji 2,4-D z roztworów wodnych na zastosowanych węglach aktywnych
 Fig. 1. Adsorption isotherms of 2,4-D from aqueous solutions on the tested activated carbons

Przyjmując za wyznacznik dopasowania izotermy teoretycznej do izotermy doświadczalnej wartości R^2 , można stwierdzić, że wszystkie zastosowane modele dobrze opisują adsorpcję 2,4-D na badanych węglach aktywnych. Najwyższe wartości współczynników korelacji zaobserwowano dla równania Langmuira ($> 0,99$), warto jednak zauważyć, że różnice pomiędzy poszczególnymi izotermami nie są duże. Biorąc pod uwagę wartości q_m równań Langmuira i Langmuira-Freundlicha oraz wartości K_F równania izotermy Freundlicha, można stwierdzić, że pojemność adsorpcyjna badanych węgli aktywnych zwiększa się w kolejności $AC-HNO_3 < AC-NM < AC-NH_3$. Najlepszym adsorbentem okazał się węgiel o zasadowym charakterze, mimo iż posiada najmniejszą powierzchnię właściwą ($S_{BET} = 1210 \text{ m}^2/\text{g}$).

Wygrzewanie węgla aktywnego w obecności amoniaku wprowadza na jego powierzchnię grupy funkcyjne zawierające azot o charakterze zasadowym. Zwiększa to tym samym dodatni ładunek na jego powierzchni, co sprzyja adsorpcji 2,4-D na skutek polepszenia interakcji (m.in. dipol-dipol, wiązania wodorowe, wiązania kowalencyjne) między powierzchnią adsorbentu i kwaśnymi cząsteczkami adsorbentu [20]. Dodatkowo, zasadowy charakter powierzchni węgla aktywnego sprzyja reakcjom grup funkcyjnych adsorbentu z grupami $-COOH$ w cząsteczkach herbicydu. Podobne zjawisko zwiększenia zdolności adsorpcyjnych węgli aktywnych modyfikowanych amoniakiem zaobserwowano w przypadku fenolu [21], 4-chlorofenolu [17] czy też 2,4-dichlorofenolu [22].

Najśłabsze właściwości adsorpcyjne zaobserwowano dla węgla aktywnego utlenionego HNO_3 . W rezultacie modyfikacji węgla aktywnego stężonym kwasem azotowym(V) na jego powierzchni tworzą się funkcyjne grupy tlenowe (m.in. grupy karboksylowe, laktonowe, fenolowe, karbonylowe/chinonowe), nadające powierzchni adsorbentu właściwości kwasowe i bardziej hydrofilowe [23]. Taka powierzchnia wykazuje mniejsze powinowactwo do adsorbentu, co wynika między innymi z mniejszej ilości powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze zasadowym sprzyjających adsorpcji 2,4-D. Obecność grup tlenowych (zwłaszcza grup

karboksylowych) zwiększa dodatkowo polarność powierzchni węgla aktywnego, co równocześnie sprzyja adsorpcji wody, której cząsteczki mogą blokować dostęp 2,4-D do miejsc adsorpcyjnych na powierzchni węgla aktywnego.

Porównanie zdolności adsorpcyjnych węgla aktywnych wykorzystanych w pracy z węglami użytymi przez innych autorów przedstawiono w tabeli 3. Przy porównaniu wzięto pod uwagę wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej q_m z równania Langmuira uzyskane w podobnych warunkach eksperymentalnych (pH, temperatura itp.).

Tabela 2. Parametry równań Freundlicha, Langmuira i Langmuira-Freundlicha opisujące adsorpcję 2,4-D na węglach aktywnych

Table 2. The Freundlich, Langmuir and Langmuir-Freundlich isotherm equation parameters for adsorption of 2,4-D onto activated carbons

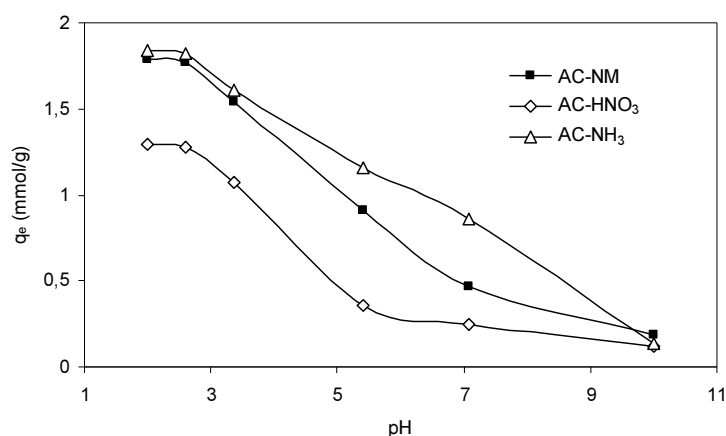
Izoterma	Równanie	Parametr	Adsorbent		
			AC-NM	AC-HNO ₃	AC-NH ₃
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F, (\text{mmol/g})(\text{dm}^3/\text{mmol})^{1/n}$	2,735	2,110	2,965
		$1/n$	0,286	0,480	0,362
		R^2	0,985	0,981	0,938
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m, \text{mmol/g}$	2,945	2,740	3,297
		$K_L, \text{dm}^3/\text{mmol}$	8,775	2,933	6,306
		R^2	0,995	0,997	0,996
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^m}{1 + (K_{LF} C_e)^m}$	$q_m, \text{mmol/g}$	3,328	3,179	3,539
		$K_{LF}, \text{dm}^3/\text{mmol}$	1,591	2,026	5,521
		m	0,476	0,839	0,777
		R^2	0,992	0,995	0,986

Tabela 3. Pojemność adsorpcyjna węgla aktywnych stosowanych do usuwania 2,4-D z wody

Table 3. Adsorption capacity of the activated carbons used for the removal of 2,4-D from water

Węgiel aktywny	S_{BET} m ² /g	Pojemność adsorpcyjna q_m mmol/g	Odkaz
AC-NM	1390	2,945	ta praca
AC-HNO ₃	1300	2,740	ta praca
AC-NH ₃	1210	3,297	ta praca
komercyjny Filtrasorb 400 (Calgon)	800	1,860	[6]
AC z liści palmy	-	1,596	[10]
AC z kolb kukurydzy	1274	1,357	[11]
AC z drewna palmowego	-	1,077	[8]
komercyjny F-300 (Chemviron)	965	0,895	[13]
AC z łądyg banana	-	0,888	[12]
komercyjny Filtrasorb 300 (Calgon)	732	0,822	[9]

Niezwykle ważnym parametrem determinującym adsorpcję związków organicznych na węglach aktywnych jest pH roztworu, które wpływa zarówno na adsorbat, jak i adsorbent [16]. Od pH środowiska zależy ładunek powierzchniowy węgla aktywnego oraz stopień jonizacji cząsteczki adsorbentu. Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy jest słabym kwasem, jego wartość pK_a wynosi 2,8. Oznacza to, że w środowisku o pH poniżej 2,8 występuje w postaci sprotonowanej, natomiast w roztworach o wyższym pH w postaci zdysocjowanej. Wpływ pH na adsorpcję 2,4-D na węglach aktywnych AC-NM, AC-HNO₃ i AC-NH₃ został przedstawiony na rysunku 2.



Rys. 2. Wpływ pH na adsorpcję 2,4-D na węglach aktywnych

Fig. 2. The influence of the pH on the adsorption of 2,4-D on the activated carbons

Jak można zauważyć, w przypadku każdego węgla aktywnego w zakresie pH od 2,0 do 2,6 adsorpcja utrzymuje się na stałym poziomie. Dalej (powyżej pH 2,8 odpowiadającego wartości pK_a herbicydu) następuje sukcesywny spadek adsorpcji. Sugeruje to, że adsorpcja zachodzi najlepiej, gdy cząsteczka adsorbentu występuje w postaci niezdisocjowanej. Odmienne przebiegi krzywych zależności $q_e = f(pH)$ obserwowane dla poszczególnych węgli aktywnych jest rezultatem ich odmiennych właściwości fizykochemicznych, przede wszystkim różnych wartości pH_{PZC} . Wyznaczone eksperymentalnie wartości pH_{PZC} wynoszą 6,10 dla węgla AC-NM, 3,35 dla AC-HNO₃ i 7,85 dla węgla aktywnego AC-NH₃. W roztworach o pH poniżej wartości pH_{PZC} powierzchnia węgla aktywnego jest obdarzona ładunkiem dodatnim, natomiast w środowisku o $pH > pH_{PZC}$ ładunkiem ujemnym. W przypadku węgla AC-HNO₃ o najbardziej kwaśnym charakterze ($pH_{PZC} = 3,35$) obserwowany był gwałtowny spadek adsorpcji praktycznie zakończony przy pH 5,5. W przypadku węgla AC-NH₃, który charakteryzuje się najwyższą wartością pH_{PZC} (7,85), spadek adsorpcji wraz ze wzrostem pH przebiegał bardziej łagodnie. W każdym przypadku najsłabsze zdolności adsorpcyjne węgli aktywnych (na poziomie 10%) zaobserwowano w środowisku alkalicznym w $pH = 10$, co jest wynikiem odpychania elektrostatycznego ujemnych ładunków zlokalizowanych na powierzchni

adsorbentów i anionów 2,4-D. Podobne zależności adsorpcji 2,4-D od pH (jej sukcesywny spadek wraz ze wzrostem pH) zaobserwowano na innych węglach aktywnych [4, 11, 12] czy też popiele z węgla brunatnego [24].

Podsumowanie

W pracy zbadano adsorpcję kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego na niemodyfikowanym węglu aktywnym AC-NM oraz węglu aktywnym utlenionym stężonym kwasem azotowym(V) i wygrzewanym w amoniaku w temperaturze 900°C. Modyfikacja adsorbentów w znaczący sposób wpłynęła na ich właściwości fizykochemiczne (zwłaszcza chemię powierzchni) i w konsekwencji na adsorpcję 2,4-D. Najlepszym adsorbentem okazał się węgiel aktywny o zasadowym charakterze (AC-NH₃), najgorsze właściwości adsorpcyjne zaobserwowano dla węgla aktywnego o kwaśnych właściwościach (AC-HNO₃). Adsorpcja 2,4-D była również ściśle skorelowana z pH roztworu - zaobserwowano jej sukcesywny spadek wraz ze wzrostem pH środowiska oraz pH_{pZC} węgla aktywnych. Najmniejszą pojemność adsorpcyjną wszystkich węgla aktywnych zaobserwowano w środowisku alkalicznym o pH 10. Wyniki badań pokazały, że chemia powierzchni węgla aktywnych ma bardzo istotny wpływ na adsorpcję 2,4-D z roztworów wodnych. Charakter powierzchni węgla aktywnych jest równie ważnym parametrem jak ich struktura porowata (powierzchnia właściwa i rozkład wielkości porów) i powinien być brany pod uwagę przy wyborze adsorbentu do usuwania 2,4-D z wody w celu zmaksymalizowania skuteczności procesu oczyszczania.

Literatura

- [1] Bukowska B., Toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid - molecular mechanisms, Polish Journal of Environmental Studies 2006, 15, 365-374.
- [2] Drożdżyński D., Folkman W., Kowalska J., Pozostałości pestycydów w próbkach wielkopolskich wód powierzchniowych pobieranych na terenach intensywnie użytkowanych rolniczo (2006-2007), Proceedings of ECOpole 2009, 3(2), 445-450.
- [3] Sadowski J., Kucharski M., Wujek B., Wysocki A., Multipozostałości herbicydów w wodach powierzchniowych i gruntowych na terenach rolniczych Dolnego Śląska, Progress in Plant Protection 2009, 49(4), 1920-1931.
- [4] Aksu Z., Kabasakal E., Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, Separation and Purification Technologies 2004, 35, 223-240.
- [5] Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J., Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and benazolin from water, Journal of Colloid and Interface Sciences 2006, 297, 434-442.
- [6] Kim T.Y., Park S.S., Kim S.J., Cho S.Y., Separation characteristics of some phenoxy herbicides from aqueous solution, Adsorption 2008, 14, 611-619.
- [7] Ignatowicz K., Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment, Journal of Hazardous Materials 2009, 169, 953-957.

- [8] Hameed B.H., Salman J.M., Ahmad A.L., Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 163, 121-126.
- [9] Salman J.M., Hameed B.H., Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon, *Desalination* 2010, 256, 129-135.
- [10] Salman J.M., Njoku V.O., Hameed B.H., Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 2011, 174, 33-40.
- [11] Njoku V.O., Hameed B.H., Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption, *Chemical Engineering Journal* 2011, 173, 391-399.
- [12] Salman J.M., Njoku V.O., Hameed B.H., Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 2011, 174, 41-48.
- [13] Kuśmierek K., Świątkowski A., Wpływ liczby atomów chloru w cząsteczkach kwasów chlorofenoksyoctowych na ich adsorpcję z roztworów wodnych na węglu aktywnym, *Ochrona Środowiska* 2013, 35(1), 47-50.
- [14] Kuśmierek K., Sankowska M., Świątkowski A., Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon, *Desalination and Water Treatment* 2014, 52, 178-183.
- [15] Kaminski W., Kusmierek K., Swiatkowski A., Sorption equilibrium prediction of competitive adsorption of herbicides 2,4-D and MCPA from aqueous solution on activated carbon using ANN, *Adsorption* 2014, 20, 899-904.
- [16] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 2004, 42, 83-94.
- [17] Biniak S., Świątkowski A., Pakuła M., Sankowska M., Kuśmierek K., Trykowski G., Cyclic voltammetric and FTIR studies of powdered carbon electrodes in the electrosorption of 4-chlorophenols from aqueous electrolytes, *Carbon* 2013, 51, 301-312.
- [18] Ferro-García M.A., Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Moreno-Castilla C., Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions, *Langmuir* 1998, 14, 1880-1886.
- [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, 147, 381-394.
- [20] Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpaa M., An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chemical Engineering Journal* 2013, 219, 499-511.
- [21] Przepiórski J., Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 2006, B135, 453-456.
- [22] Shaarani F.W., Hameed B.H., Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol, *Chemical Engineering Journal* 2011, 169, 180-185.
- [23] Yin C.Y., Aroua M.K., Daud W.M.A.W., Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, *Separation and Purification Technology* 2007, 52, 403-415.
- [24] Kuśmierek K., Świątkowski A., Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on fly ash, *Water Environment Research* 2016, 88(3), 231-238.

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie wpływu chemii powierzchni węgla aktywnych na adsorpcję kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) z wody. Adsorpcję prowadzono na węglu Norit

R3-ex o niemodyfikowanej powierzchni (AC-NM), na węglu utlenionym stężonym kwasem azotowym(V) (AC-HNO₃) oraz węglu wygrzewanym w amoniaku w temperaturze 900°C (AC-NH₃). Do opisu adsorpcji zastosowano równania Freundlicha, Langmuira i Langmuira-Freundlicha. Pojemność adsorpcyjna badanych węgli wzrastała w kolejności AC-HNO₃ < AC-NM < AC-NH₃. Najlepszym adsorbentem okazał się węgiel aktywny o zasadowym charakterze (AC-NH₃), najgorsze właściwości adsorpcyjne zaobserwowano dla węgla aktywnego o kwaśnych właściwościach (AC-HNO₃). Zbadano również wpływ pH na adsorpcję 2,4-D z wody. Adsorpcja zmniejszała się wraz ze wzrostem pH roztworu, spadek ten był skorelowany z właściwościami kwasowo-zasadowymi powierzchni adsorbentów. Wyniki pokazały, że chemia powierzchni węgla aktywnych jest ważnym czynnikiem wpływającym na adsorpcję 2,4-D z wody i powinna być brana pod uwagę przy wyborze adsorbentu do usuwania herbicydu z wody w celu zmaksymalizowania skuteczności procesu oczyszczania.

Słowa kluczowe: 2,4-D, adsorpcja, węgiel aktywny, chemia powierzchni