

MODYFIKACJA SORPCYJNA WYSŁODZIN BROWARNIANYCH METODĄ PLAZMY WYSOKOCZĘSTOTLIWOŚCIOWEJ

SURFACE MODIFICATION OF BREWER'S SPENT GRAIN VIA HIGH-FREQUENCY PLASMA FOR ENHANCED SORPTION PERFORMANCE

Krystian Krochmalny, Dominika Parafianowicz - Wydział Mechaniczno-Energetyczny, Politechnika Wroclawska
Mateusz Jackowski – Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska

DOI:10.5604/01.3001.0055.5139

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu aktywacji za pomocą plazmy wysokoczęstotliwościowej na strukturę chemiczną i właściwości sorpcyjne biowęglu otrzymanego z wysłodzin browarnianych (BSG). Próbki poddano najpierw pirolizie w temperaturze 540°C przez 30 minut w atmosferze azotowej, a następnie aktywacji plazmowej (HFPT – High Frequency Plasma Treatment) przez 1 i 5 minut. Analiza widm FTIR wykazała znaczne zmiany strukturalne materiału – zanik pasm charakterystycznych dla ligniny, celulozy i hemicelulozy wskazuje na postępującą dekarboksylację i aromatyzację biocharu. W próbkach po 5 minutach aktywacji nie zaobserwowano żadnych wyraźnych pików, co potwierdza wysokie przetworzenie lignocelulozowej struktury. Właściwości sorpcyjne oceniono na podstawie dopasowania danych do modeli izoterm Langmuira i Freundlicha. Uzyskane rezultaty wykazały, że biochar po 1 minucie aktywacji charakteryzuje się większą heterogenicznością powierzchni, natomiast materiał po 5 minutach aktywacji wykazuje wyraźnie wyższą stałą Langmuira ($K_L = 52,8$), co wskazuje na silniejsze powinowactwo sorbatu. Otrzymane wyniki potwierdzają, że aktywacja plazmowa CO_2 stanowi skuteczną metodę modyfikacji biocharu pod kątem zastosowań sorpcyjnych.

Słowa kluczowe: węgiel drzewny, młóto browarniane, metody aktywacji, plazma wysokoczęstotliwościowa

Abstract

The aim of this study was to evaluate the effect of carbon dioxide plasma activation on the chemical structure and sorption properties of biochar derived from brewer's spent grain (BSG). Samples were first subjected to pyrolysis at 540°C for 30 minutes under a nitrogen atmosphere, followed by high-frequency plasma treatment (HFPT) for 1 and 5 minutes. FTIR analysis revealed significant structural changes in the material – the disappearance of bands characteristic of lignin, cellulose, and hemicellulose indicated progressive decarboxylation and aromatization of the biochar. After 5 minutes of plasma exposure, no distinct peaks were observed, confirming the advanced transformation of the lignocellulosic structure. Sorption properties were evaluated by fitting the experimental data to Langmuir and Freundlich isotherm models. The results showed that the 1-minute activated biochar exhibited a more heterogeneous surface, while the 5-minute activated sample displayed a notably higher Langmuir constant ($K_L = 52,8$), indicating stronger sorbate affinity. These findings confirm that CO_2 plasma activation is an effective method for tailoring biochar properties for adsorption applications.

Keywords: biochar, brewer's spent grain, activation methods, high-frequency plasma

Wprowadzenie

W obliczu rosnących problemów środowiskowych, związanych z obecnością trwałych zanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym i gazowym, rośnie potrzeba opracowania tanich, skutecznych i przyjaznych dla środowiska metod ich usuwania. Jednym z najbardziej obiecujących podejść jest zastosowanie sorbentów o wysokiej powierzchni właściwej i zdolnościach adsorpcyjnych. Węgiel aktywowany, znany również jako węgiel aktywny,

jest jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów adsorpcyjnych. Jest to substancja o wysokiej zawartości węgla, posiadająca silnie rozwiniętą strukturę porowatą oraz bardzo dużą powierzchnię wewnętrzną, umożliwiającą adsorpcję szerokiego spektrum substancji poprzez zatrzymywanie ich cząsteczek wewnątrz mikroporów [1]. Struktura węgla aktywowanego składa się z przypadkowo rozmieszczonych mikrokryształów – takich jak arkusze

grafenu, fragmenty fulerenowe czy quasi-graficzne – które nie tworzą uporządkowanej struktury makroskopowej, co skutkuje silnie rozwiniętą nanoporowością [2]. Właściwości adsorpcyjne tego materiału – zarówno pod względem pojemności, jak i selektywności – są silnie zależne od stopnia nieuporządkowania struktury mikrokryształów, który z kolei jest determinowany przez charakter surowca oraz zastosowany sposób aktywacji [1][2]. Węgiel aktywowany może być otrzymywany z szerokiego wachlarza surowców, zazwyczaj o dużej zawartości węgla. Produkcja tego sorbentu przebiega zwykle dwuetapowo – poprzez karbonizację oraz proces aktywacji, który może być prowadzony metodą fizyczną lub chemiczną [3]. Konwencjonalna aktywacja fizyczna wymaga wysokiej temperatury i znacznego zużycia energii, a chemiczna często opiera się na drogich, toksycznych czynnikach utleniających, co generuje znaczne koszty i negatywne skutki środowiskowe [4]. Z tego względu coraz większe zainteresowanie budzą alternatywne metody aktywacji – takie jak mikrofały, promieniowanie laserowe czy aktywacja plazmą wysokoczęstotliwościową – które mają na celu ograniczenie energochłonności, obniżenie kosztów oraz zwiększenie efektywności procesu. Surowcem wyjściowym do otrzymania węgla aktywowanego najczęściej jest biomasa, która po karbonizacji (procesie przekształcania materiału organicznego w biowęgiel w warunkach beztlenowych) poddawana jest aktywacji [5]. Biomasa, rozumiana jako materiał organiczny pochodzenia roślinnego lub odpadowego, obejmuje m.in. odpady rolnicze, drewno, odpady komunalne, a także glony i odpady spożywcze [6]. Uzyskany w wyniku pirolizy biowęgiel może zostać aktywowany w atmosferze CO_2 , pary wodnej lub z udziałem środków chemicznych, w celu rozwinięcia porowatości i zwiększenia zdolności sorpcyjnych [4][7]. Aktywacja fizyczna przebiega zwykle dwuetapowo – obejmuje karbonizację (poniżej 700°C) oraz kontrolowaną gazyfikację z udziałem utleniających gazów (takich jak CO_2 lub H_2O) w temperaturach sięgających nawet 1100°C [8][7]. W zależności od zastosowanego czynnika aktywującego – CO_2 czy H_2O – rozwijane są odpowiednio mikro- lub mezopory, co wpływa na właściwości sorpcyjne końcowego materiału [4]. Alternatywnie stosowana aktywacja chemiczna opiera się na jedno- lub dwuetapowym procesie, w którym karbonizacja zachodzi w obecności substancji chemicznych – takich jak KOH , NaOH , ZnCl_2 , H_3PO_4 – działających jako środki odwadniające i rozwijające porowatość [3][9][10]. Proces ten charakteryzuje się niższą temperaturą niż aktywacja fizyczna, większą wydajnością oraz lepszym zachowaniem integralności strukturalnej włókien [9]. Mimo to, ze względu na konieczność stosowania reagentów chemicznych oraz ich późniejszej utylizacji, w skali przemysłowej dominują procesy fizyczne [4]. W ostatnich latach rozwijane są również niekonwencjonalne metody aktywacji, takie jak ogrzewanie mikrofalowe [11] czy aktywacja laserowa [12], które pozwalają na precyzyjną modyfikację powierzchniową materiału w krótkim czasie, przy minimalnym uszkodzeniu struktury porowatej. Szczególne zainteresowanie budzi metoda aktywacji z wykorzystaniem plazmy wysokoczęstotliwościowej (High Frequency Plasma Activation, HFPA). Jest to nowoczesna technika modyfikacji

powierzchniowej, opierająca się na oddziaływaniu silnie zjonizowanego gazu na strukturę węgla aktywowanego [13][14]. HFPA umożliwia znaczące zwiększenie powierzchni właściwej, wprowadzenie grup funkcyjnych zawierających tlen i azot bez użycia agresywnych środków chemicznych, a także poprawę selektywności adsorpcji [13][14]. Dzięki tym cechom metoda ta zyskuje na znaczeniu jako przyjazna środowiskowo alternatywa wobec konwencjonalnych metod aktywacji. Węgla aktywowane poddane aktywacji plazmowej wykazują potencjał nie tylko w oczyszczaniu ścieków i gazów, ale również w zastosowaniach elektrochemicznych, np. w magazynowaniu energii [14][15]. W niniejszej pracy przedstawiono metodę aktywacji biocharu z wykorzystaniem plazmy wysokoczęstotliwościowej oraz wyniki badań jego właściwości sorpcyjnych w zależności od czasu ekspozycji na działanie plazmy.

Materiały i metody

Materiał wyjściowy – biomasa (BSG)

Biomasa odpadowa w postaci wysłodzin browarnianych (BSG, ang. Brewery Spent Grain) pochodziła z produkcji piwa wytworzonego przy użyciu 28 kg zmielonego słoju pilzeńskiego oraz 70 litrów wody. Proces zacierania obejmował następujące etapy: 15 minut w temperaturze 48°C , 20 minut w 63°C oraz 23 minuty w 73°C . Zacieranie zakończono podwyższeniem temperatury do 78°C w celu dezaktywacji pozostałych enzymów. Po oddzieleniu roztworu cukrowego od wysłodzin przeprowadzono ługowanie pozostałych wysłodzin przy użyciu 33 litrów wody o temperaturze 76°C . Następnie brzeczkę gotowano przez 60 minut. Na początku wrzenia dodano 150 g chmielu Marynka, a kolejną porcję – 180 g tej samej odmiany – wprowadzono 15 minut przed zakończeniem gotowania. Po schłodzeniu breczki do 10°C zaszczipiono ją 45 g suszonych drożdży dolnej fermentacji. Gęstość breczki wynosiła $17,78^\circ\text{Brix}$. Fermentacja przebiegała przez 2 tygodnie w temperaturze 12°C . Po usunięciu drożdży piwo poddano leżakowaniu w 5°C przez kolejne 2 tygodnie. Gotowe piwo charakteryzowało się zawartością alkoholu na poziomie 7,6% obj. oraz ekstraktem końcowym wynoszącym $3,2^\circ\text{Brix}$.

Metody analityczne

Zawartość wilgoci (M) w badanych próbkach oznaczano zgodnie z normą EN ISO 18134 [16]. Pomiar przeprowadzano metodą wagową, polegającą na suszeniu próbki w piecu laboratoryjnym w temperaturze 105°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) do momentu uzyskania stałej masy. Za koniec suszenia przyjmowano moment, w którym kolejne ważenia wykazywały zmiany masy nie większe niż 0,2% względem wartości poprzedniej.

Zawartość popiołu (Ash) oznaczano na podstawie normy EN 18122 [17]. Próbki materiału poddawano procesowi spopielenia w piecu laboratoryjnym w temperaturze 550°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) przez co najmniej 120 minut. Po zakończeniu procesu tygiel z popiołem schładzano w ekzykatorze, a następnie ważono. Zastosowanie niższej temperatury niż w przypadku klasycznego oznaczania popiołu w paliwach kopalnych podyktowane było charakterystyką

biomasy, która może wydzielać znaczne ilości związków nieorganicznych w temperaturach wyższych niż 550°C [18].

Analiza elementarna zawartości węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu (CHNS/O) została przeprowadzona za pomocą analizatora PerkinElmer 2400 Series II, zgodnie z procedurą opisaną w normie EN ISO 16948:2015. Przed analizą próbki były suszone w temperaturze 105°C przez 24 godziny w celu usunięcia wilgoci. Następnie spalano je w piecu w temperaturze 925°C w obecności nadmiaru tlenu. W dalszej części procesu gazy powstające podczas spalania (CO₂, H₂O, N₂ i SO₂) przepuszczano przez strefę redukcijną o temperaturze 650°C. Otrzymane gazy rozdzielano techniką chromatografii gazowej, a ich stężenia oznaczano za pomocą detektora przewodnictwa cieplnego. Analiza opierała się na klasycznej metodzie Pregla-Dumasa. Zawartość tlenu w próbce stałej określono jako dopełnienie do 100% z uwzględnieniem zawartości popiołu, węgla, wodoru, azotu i siarki.

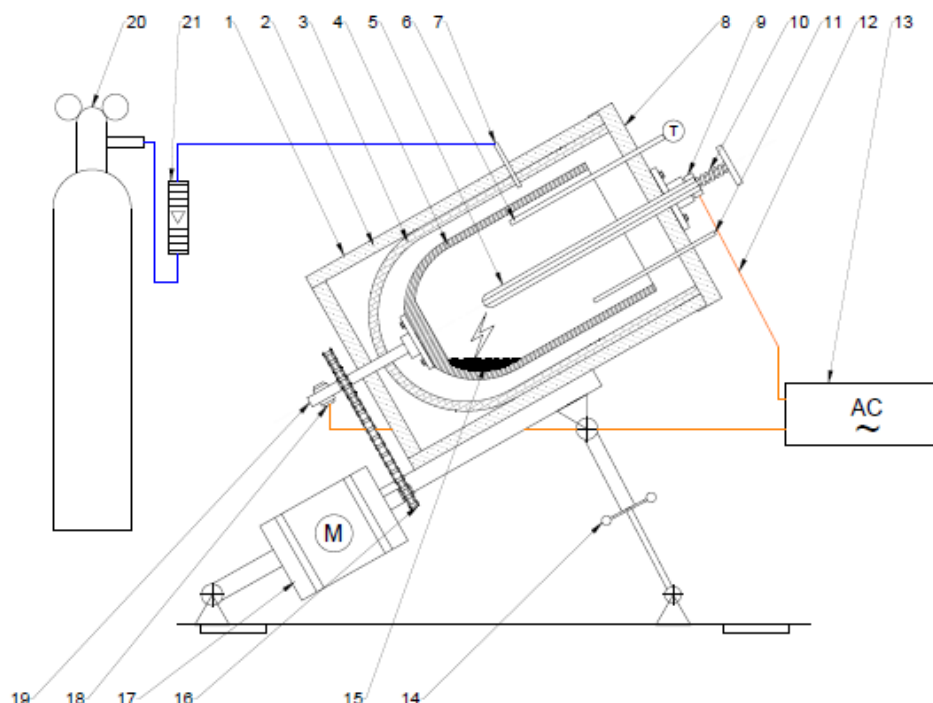
Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) została zastosowana do analizy struktury chemicznej młota browarnianego (Brewer's Spent Grain, BSG) poprzez identyfikację charakterystycznych grup funkcyjnych. Pomiary wykonano za pomocą spektrometru FTIR (Thermo Fisher Scientific, Nicolet IS50), wyposażonego w źródło promieniowania IR, interferometr, detektor oraz oprogramowanie do przetwarzania danych.

Testy sorpcji fenolu wykonano dla próbek materiałów, pochodzących z HHPA, przy czym każda próbka została rozdzielona na dziesięć powtarzalnych podpróbek. Około 0,2 g badanego materiału umieszczano w osobnych fiolkach

(łącznie 10 dla każdej z czterech wersji materiałów). Następnie do każdej fiołki dodawano 10 ml roztworu fenolu o zmiennym stężeniu – od 10% do 100%, przy czym wartość początkowego stężenia fenolu wynosiła 1,008 g/L, co pozwalało na dalszą analizę ilościową. Po etapie przygotowania, próbki pozostawiano na okres 24 godzin w warunkach statycznych, co umożliwiało przeprowadzenie procesu sorpcji fenolu na powierzchni węgla aktywowanego. Po upływie tego czasu do wszystkich 40 fiolek (4 warianty materiału × 10 powtórzeń) dodawano po 0,1 ml roztworu chlorku żelaza(III) (FeCl₃). Próbki poddawano następnie pomiarowi absorbancji przy użyciu spektrofotometru, przy długości fali $\lambda = 540$ nm. Do analizy ilościowej wykorzystano zależność liniową opisaną równaniem regresji: $y = 0,1534x$, gdzie współczynnik kierunkowy $a = 0,1534$ oznacza zmianę wartości absorbancji o 0,1534 jednostki dla każdej jednostki stężenia fenolu. Współczynnik determinacji $R^2 = 0,9952$ wskazuje na bardzo dobrą zgodność danych eksperymentalnych z modelem liniowym. Niepewność pomiarowa absorbancji we wszystkich przypadkach wynosiła $\pm 0,005$.

Wysokoczęstotliwościowa aktywacja plazmowa (HHPA)

Proces pirolizy przeprowadzono w specjalnie zaprojektowanym reaktorze obrotowym (Rys.1). Reaktor zbudowano z koncentrycznych warstw pełniących funkcje izolacji termicznej i elektrycznej. Zewnętrzna cylindryczna obudowa wykonana ze stali nierdzewnej



Rys.1. Schemat stanowiska
Fig. 1. Experimental setup

1-obudowa stalowa, 2-izolacja termiczna Al₂O₃, 3-komora ceramiczna, 4-obrotowa komora/elektroda grafitowa, 5-termotara, 6-elektroda stacjonarna, 7-króciec gazowy, 8-pokrywa, 9-mocowanie elektrody, 10-mechanizm zapłonowy plazmy, 11-króciec poboru gazu, 12-nitka elektryczna zasilania plazmy, 13-zasilacz, 14-mechanizm zmiany kąta, 15-próbka paliwa, 16-łańcuch z mechanizmem napędowym, 17-silnik, 18-szczotki węglowe elektrody obrotowej, 19-wał napędowy, 20-butla z gazem, 21-rotometr / 1-steel housing, 2-thermal insulation Al₂O₃, 3-ceramic chamber, 4-rotating chamber/graphite electrode, 5-thermocouple, 6-stationary electrode, 7-gas nozzle, 8-cover, 9-electrode mounting, 10-plasma ignition mechanism, 11-gas sampling nozzle, 12-plasma power supply wire, 13-power supply unit, 14-angle adjustment mechanism, 15-fuel sample, 16-chain with drive mechanism, 17-motor, 18-carbon brushes of rotating electrode, 19-drive shaft, 20-gas cylinder, 21-rotameter.

Tab. 1 Analiza techniczna i elementarna badanej biomasy

Tab. 1. Proximate and ultimate analysis of the investigated biomass

Material	W ^a , %	Asd ^d , %	C ^d , %	H ^d , %	N ^d , %	S ^d , %	O ^d , %
BSG	5,51	2,36	47,9	5,36	4,05	0,15	40,18
WP.	0,81	9,62 a	68,5	2,54	1,45	0,10	27,41
WP. + 1 min HFPA	0,47	11,37 a	82,60	0,45	0,77	0,07	16,11
WP. + 5 min HFPA	0,35	9,93 a	84,13	0,42	0,75	0,05	14,65

WP. – wstępna piroliza / preliminary pyrolysis, d- stan suchy / dry basis, a- stan analityczny / analytical basis, BSG – młóto browarniane / brewer's spent grain.

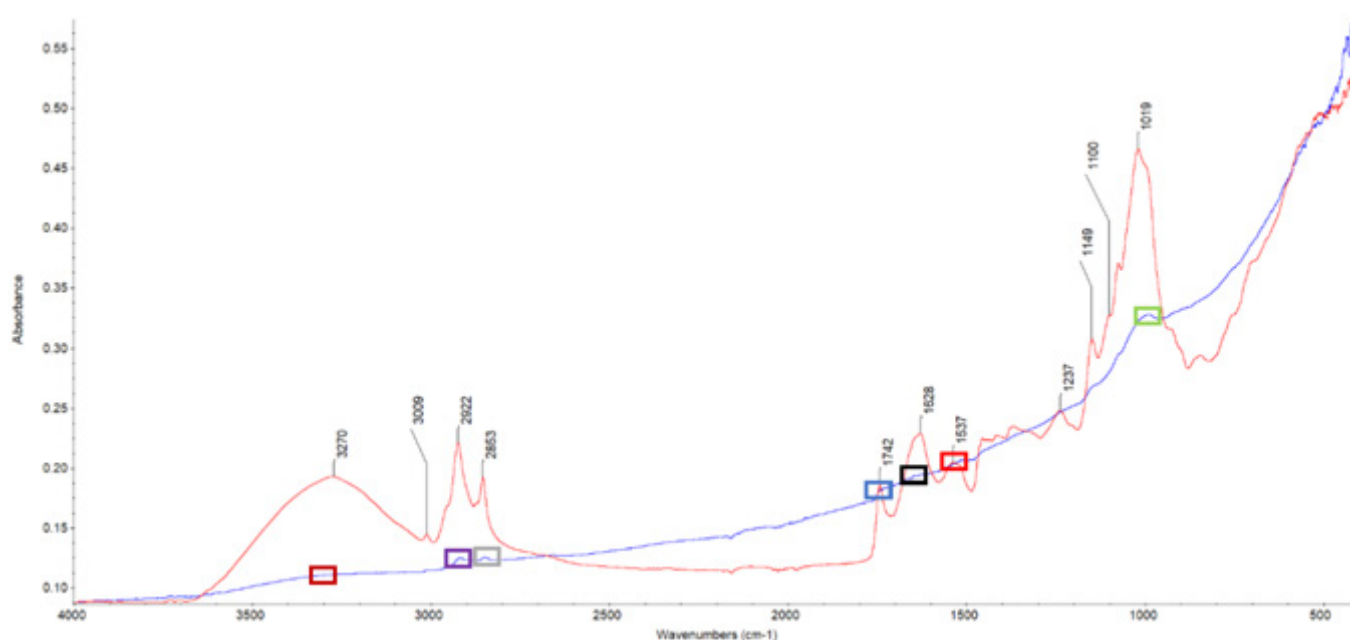
posiada otwór do wprowadzenia gazu obojętnego (CO₂). Pod nią znajduje się warstwa izolacyjna oraz wewnętrzna obudowa z gliny z pokrywą. Centralnym elementem jest komora grafitowa, odporna na wysoką temperaturę i przewodząca prąd, zamocowana na obracającym wale. Reaktor nachylony jest na regulowanej podstawie, co wspomaga mieszanie aktywowanego materiału i sprzyja równomiernemu rozkładowi ciepła. System zasilany jest przez generator plazmy (75 kHz, 800 V, 10 A), chłodzony wodą. Prąd doprowadzany jest do elektrody umieszczonej koncentrycznie oraz przez wał napędowy do elektrody grafitowej, w której umieszczany był materiał. Podczas pracy między elektrodami tworzy się łuk elektryczny, jonizujący CO₂ i generujący plazmę, która ogrzewa próbkę w warunkach beztlenowych. Komora obraca się, zapewniając równomierną ekspozycję materiału. Gazy powstające w procesie usuwane są przez komin. Po pirolizie wewnątrz reaktora przepłukiwano azotem w celu szybkiego schłodzenia.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że sucha biomasa w tym BSG jest materiałem nieprzewodzącym, co uniemożliwia uzyskanie efektu krótkiego impulsu

prądowego przepływającego przez rozdrobnione cząsteczki materiału na początkowym etapie procesu – przed rozpoczęciem jego zwęglania. Z tego względu, w celu precyzyjnego zbadania wpływu czasu procesu plazmowania na właściwości sorpcyjne nowo otrzymanego materiału, biomasa została uprzednio poddana procesowi pirolizy w temperaturze 540°C przez 30 minut, w atmosferze azotowej. Wyniki analizy technicznej oraz elementarnej przedstawiono w tabeli 1.

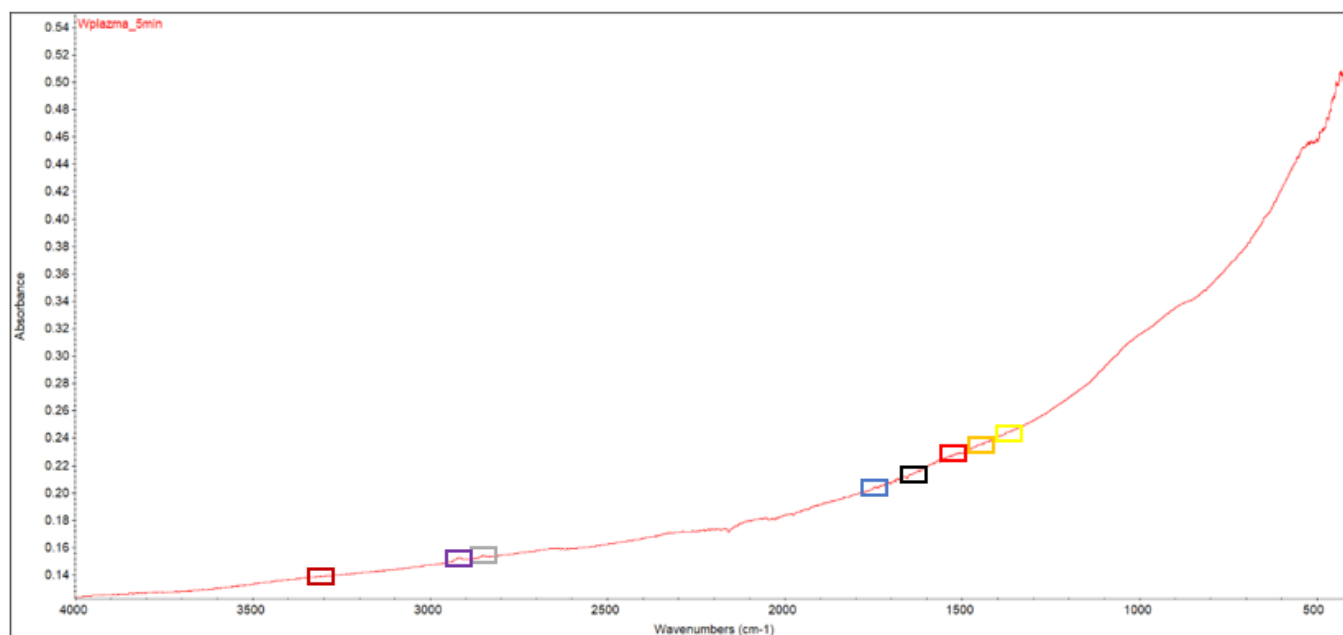
Zmiany składu chemicznego i struktury powierzchniowej

Widmo FTIR umożliwiło jakościową ocenę składników lignocelulozowych. Pasma w zakresie 1739–1743 cm⁻¹ odpowiada obecności wiązań estrowych i grup karboksylowych (C=O) w ligninie i hemicelulozie. Pasma w zakresie 1523–1526 cm⁻¹ odpowiadają wiązaniom C=C w pierścieniu aromatycznym ligniny, a pasmo przy 1458 cm⁻¹ – asymetrycznym deformacjom C–H w szkieletie aromatycznym. Sygnał przy 1361 cm⁻¹ jest związany z rozciąganiem C=O w grupach karboksylowych. Obecność



Rys. 2. Wyniki analizy FTIR wysłodzin browarnianych (linia czerwona) oraz wysłodzin poddanych obróbce HFPT o czasie ekspozycji t = 1 min (linia niebieska)

Fig. 2. FTIR analysis results of brewers' spent grains (BSG) (red line) subjected to HFPT treatment with exposure time t = 1 min (blue line)



Rys. 3 Wyniki analizy FTIR wysłodzin browarnianych poddanych obróbce HFPT o czasie ekspozycji $t = 5$ min
Fig. 3. FTIR analysis results of brewer's spent grain subjected to HFPT treatment with an exposure time of $t = 5$ minutes

celulozy potwierdzają pasma w zakresie $895\text{--}1053\text{ cm}^{-1}$ (drżania rozciągające C–O oraz C–H). Zakres $1238\text{--}1247\text{ cm}^{-1}$ wskazuje na obecność wiązań eterowych C–O–C, a pasmo przy 1033 cm^{-1} na rozciąganie C–H. Szerokie pasmo przy 3313 cm^{-1} jest charakterystyczne dla grup hydroksylowych i aminowych, natomiast pasma przy 2927 i 2858 cm^{-1} odpowiadają asymetrycznym i symetrycznym drżaniom rozciągającym grup --CH_2 . Obecność białek potwierdza pasmo amidowe I (nC=O) przy 1635 cm^{-1} . Po aktywacji nie widać żadnych charakterystycznych pików, co świadczy o całkowitym przetworzeniu biomasy ligninocelulozowej na biowęgiel (Rys. 2).

Wyniki analizy FTIR dla wysłodzin browarnianych poddanych wcześniejszej aktywacji plazmowej przez czas $t = 5$ minut, przedstawione na powyższym obrazie (Rys. 3), zawierają informacje dotyczące zarejestrowanych długości fali. Przeprowadzona aktywacja ujawnia zanik pików odpowiadające: asymetrycznemu rozciąganiu grup --CH_2 (2927 cm^{-1}); obecności grup hydroksylowych i aminowych (3313 cm^{-1}); wiązaniom estrowym lub karboksylowym (rozciąganie C=O) występującym w strukturach ligniny i hemicelulozy ($1739\text{--}1743\text{ cm}^{-1}$); wiązaniom C=C w pierścieniach aromatycznych ligniny ($1523\text{--}1526\text{ cm}^{-1}$); symetrycznemu rozciąganiu grup --CH_2 (2858 cm^{-1}); wiązaniom charakterystycznym dla białek, takich jak amid I (nC=O) (1635 cm^{-1}); asymetrycznym deformacyjnym drżaniom C–H w szkieletcie aromatycznym ligniny (1458 cm^{-1}); a także rozciąganiu wiązań C=O w grupach karboksylowych (1361 cm^{-1}).

Testy sorpcji fenolu

W celu opisanego procesu adsorpcji fenolu na biowęglu aktywowanym plazmą (1 min i 5 min) przeprowadzono dopasowanie danych eksperymentalnych do dwóch klasycznych modeli izoterm: Langmuira (1) i Freundlicha (2). Dane dotyczyły sorpcji fenolu w temperaturze 25°C

($298,15\text{ K}$) w zależności od stężenia równowagowego (C_e) oraz ilości zaadsorbowanego fenolu (q_e).

Model Langmuira zakłada monowarstwowe pokrycie powierzchni sorbentu przez cząsteczki adsorbentu zgodnie z równaniem:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

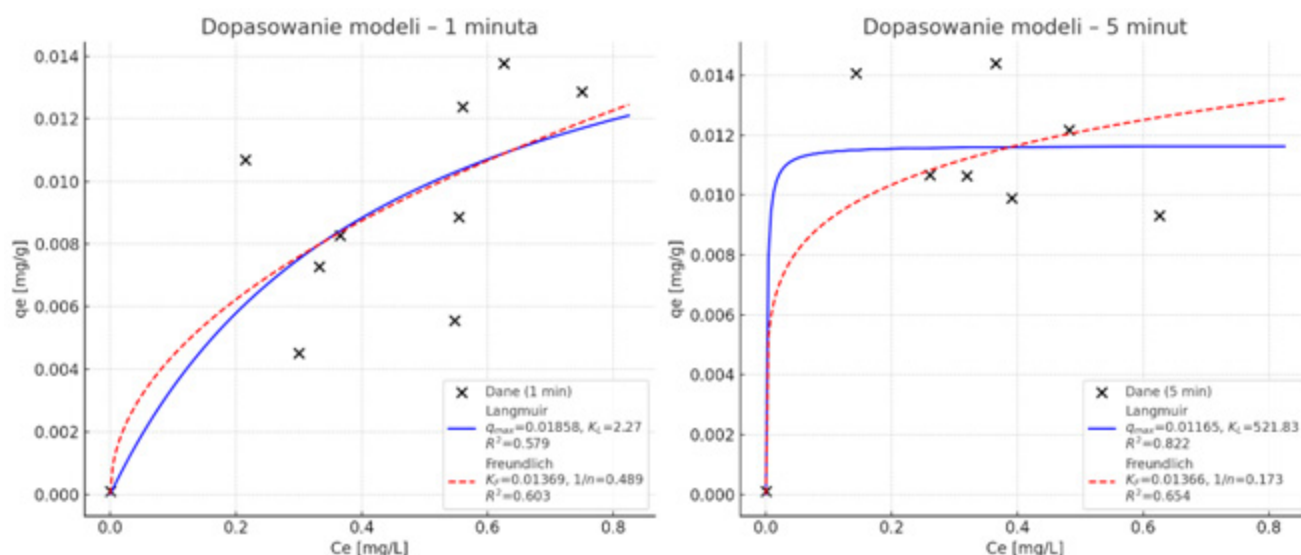
Gdzie: $q_e [\text{mg/g}]$ - ilość zaadsorbowanego fenolu, $C_e [\text{mg/l}]$ - stężenie fenolu w roztworze w stanie równowagi, $q_{\max} [\text{mg/g}]$ - maksymalna pojemność sorpcyjna, $K_L [\text{l/mg}]$ - stała Langmuira, związana z powinowactwem powierzchni.

Model Freundlicha to empiryczna izoterma opisująca adsorpcję na heterogenicznej powierzchni:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Gdzie: K_F - stała Freundlicha, $1/n [-]$ - intensywność adsorpcji (adsorpcja korzystna gdy $1/n < 1$).

Parametr $q_{\max}$, oznaczający maksymalną teoretyczną pojemność sorpcyjną sorbentu (mg adsorbentu na g sorbentu), został wyznaczony w drodze nieliniowego dopasowania modelu Langmuira do danych eksperymentalnych. W tym celu zastosowano metodę najmniejszych kwadratów, wykorzystując funkcję *curve_fit* z pakietu *scipy.optimize* w języku Python. W ramach procedury optymalizacji wyznaczono wartości parametrów $q_{\max}$ oraz K_L , które minimalizowały sumę kwadratów błędów pomiędzy wartościami zmierzonymi q_e a wartościami obliczonymi z modelu. Wartość $q_{\max}$ odpowiada asymptotycznemu poziomowi nasycenia sorbentu, przy założeniu całkowitego wypełnienia wszystkich jednorodnych miejsc sorpcyjnych na



Rys. 4. Wyniki dopasowania modeli izoterm sorpcji fenolu na biowęglu modyfikowanym plazmą (1 min i 5 min)

Fig. 4. Results of fitting the sorption isotherm models of phenol on plasma-modified biochar (1 min and 5 min)

jego powierzchni. Parametr ten ma charakter interpretacyjny i porównawczy - pozwala ocenić zdolność sorbentu do adsorpcji przy dużych stężeniach adsorbentu w roztworze. Należy jednak pamiętać, że w praktyce uzyskanie rzeczywistego nasycenia jest często ograniczone przez czynniki dyfuzyjne, ograniczoną dostępność porów lub konkurencję międzycząsteczkową. Wysoka wartość K_L wskazuje na silne i szybkie wiązanie fenolu już przy niewielkich jego ilościach w roztworze, co ma szczególne znaczenie w oczyszczaniu wód i ścieków o niskim stężeniu zanieczyszczeń. W analizowanym przypadku sorbent po 5 minutach plazmowania osiągnął wartość $K_L = 521,8$ L/mg, co może świadczyć o obecności aktywnych, silnie polarnych grup funkcyjnych powstałych w wyniku modyfikacji powierzchni. Dla porównania, sorbent 1-minutowy osiągnął niższe, ale nadal znaczące $K_L = 2,27$ L/mg, co oznacza korzystne warunki sorpcji.

Pięciominutowa ekspozycja na plazmę skutkuje znacznie wyższym powinowactwem do fenolu (ponad 200-krotny wzrost wartości K_L z poziomu 2,27 do 521,8 L/mg), mimo nieco niższej pojemności. Model Langmuira dobrze opisuje adsorpcję dla 5-minutowego sorbentu. Natomiast model Freundlicha lepiej opisuje dane dla sorbentu po 1-minutowej ekspozycji (heterogeniczna powierzchnia) (Rys. 4). Niskie $1/n$ potwierdza wysokie powinowactwo przy 5 minutach.

Dla przypadku 1 minuty, model Freundlicha uzyskał wyższe dopasowanie ($R^2=0,603$) niż Langmuira ($R^2=0,579$), co sugeruje heterogeniczność powierzchni - zgodną z dynamiczną, niecałkowitą modyfikacją struktury biowęgla. Parametr $1/n=0,489$ potwierdza korzystny przebieg adsorpcji. W przypadku 5 minut, najlepiej dopasowanym modelem był model Langmuira ($R^2=0,822$), wskazując na bardziej jednorodną, nasycone miejsca sorpcyjne. Model Freundlicha w tym przypadku wykazuje gorsze dopasowanie ($R^2=0,654$), co może świadczyć o dominacji fizykochemicznie jednorodnych interakcji.

Sorbent uzyskany po 1 minucie plazmowania wykazuje większą pojemność sorpcyjną $q_{max} = 0,0186$ mg/g, co może wynikać z zachowania pierwotnej porowatości biowęgla i jednoczesnej aktywacji chemicznej powierzchni. Jednak wartość stałej Langmuira $K_L=2,27$ L/mg sugeruje,

że oddziaływania między powierzchnią a fenolem są stosunkowo słabe, szczególnie w zakresie niskich stężeń. Oznacza to, że sorbent ten lepiej sprawdzi się przy wyższych stężeniach fenolu, gdy dostępność miejsc aktywnych nie jest czynnikiem ograniczającym.

Dyskusja i wnioski

Widma FTIR uzyskane dla surowych wysłodzin browarnianych (BSG), jak również próbek poddanych aktywacji plazmowej (HFPT), jednoznacznie wskazują na znaczne różnice w strukturze chemicznej materiału w wyniku obróbki. W próbkach surowych obserwuje się wyraźne pasma odpowiadające grupom charakterystycznym dla związków lignocelulozowych, takich jak: grupy hydroksylowe, aminowe, wiązania estrowe i karboksylowe, wiązania aromatyczne w ligninie, grupy metylowe/metylenowe oraz charakterystyczne pasma celulozy i hemicelulozy. Po 1-minutowej aktywacji plazmą pasma te ulegają znacznemu osłabieniu, a po 5 minutach są już niemal niewidoczne. Wskazuje to na skuteczne usunięcie większości związków organicznych, a tym samym na znaczną dekarboksylację struktury biocharu. Podobne zjawiska opisano m.in. w pracy [19]. Brak charakterystycznych pików po 5 minutach HFPT wskazuje na uzyskanie materiału o wysoce uporządkowanej, niemal czysto węglowej strukturze. Jest to korzystne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań sorpcyjnych, ponieważ struktura taka charakteryzuje się większą odpornością chemiczną i stabilnością.

Analiza izoterm sorpcji wykazała istotny wpływ czasu ekspozycji na właściwości sorpcyjne materiału. W przypadku aktywacji przez 1 minutę uzyskano dobre dopasowanie zarówno modelu Langmuira jak i Freundlicha. Wskazuje to na obecność zarówno miejsc jednorodnych (monowarstwa), jak i heterogenicznych, typowych dla materiałów porowatych o zróżnicowanej energii sorpcji. Z kolei po 5 minutach aktywacji, model Langmuira lepiej oddaje charakter danych niż Freundlicha, co może sugerować dominację struktury o bardziej jednorodnej powierzchni aktywnej, typowej dla uporządkowanych mikropor. Należy jednak zwrócić uwagę, że wartość stałej Langmuira $K_L = 52,813$ wskazuje na bardzo wysokie

powinowactwo sorbatu do powierzchni – co może świadczyć o silnie rozwiniętej strukturze porowatej materiału.

Wnioski te sugerują, że aktywacja plazmowa zwiększyła liczbę miejsc aktywnych i powierzchnię właściwą, poprawiając efektywność sorpcji metali ciężkich i barwników. Mimo, że przedstawione wyniki mają charakter badań wstępnych to mogą one stanowić obiecujący początek do dalszych badań. Podsumowując, uzyskane wyniki wskazują, że HFPT stanowi skuteczną metodę kontrolowanej modyfikacji powierzchni biocharu, umożliwiając dostosowanie jego właściwości do określonych zastosowań środowiskowych lub technologicznych.

Podziękowania

Niniejsze badania zostały zrealizowane w ramach pracy magisterskiej we współpracy międzywydziałowej. Autorzy pragną podziękować za wsparcie techniczne oraz merytoryczne niezależnemu konsultantowi Panu Jerzemu Dorze z firmy "Wyrób i Naprawa Elektronicznej Aparatury Laboratoryjnej" za pełen profesjonalizm oraz doradztwo w budowie oraz obsłudze specjalistycznej aparatury badawczej.

Literatura

- [1] M. Scholz, "How Activated Carbon Can Help You—Processes, Properties and Technological Applications," *Technologies*, vol. 11, no. 6, p. 153, Nov. 2023, doi: 10.3390/technologies11060153.
- [2] S. Mopoung, N. Namkaew, and S. Sriksaem, "Properties of Activated Carbons from Sugarcane Leaves and Rice Straw Derived Charcoals by Activation at Low Temperature via KMnO₄ Pre-Oxidation-Hydrolysis," *J. Renew. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 1433–1454, 2024, doi: 10.32604/jrm.2024.052925.
- [3] A. Ahmadpour and D. D. Do, "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation," *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 4, pp. 471–479, 1996, doi: 10.1016/0008-6223(95)00204-9.
- [4] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, and I. Arauzo, "Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam," *Biomass and Bioenergy*, vol. 115, pp. 64–73, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.04.015.
- [5] S. Salunkhe, A. Mohod, Y. Khandetod, K. Dhande, and S. Aware, "Steam activated carbon production from coconut shell charcoal using open top gasifier as heat source," *Int. J. Agric. Food Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 20–26, Jan. 2024, doi: 10.33545/2664844X.2024.v6.i1a.161.
- [6] K. Bracmort, "Biomass: Comparison of definitions in legislation," 2019. [Online]. Available: <https://crsreports.congress.gov>.
- [7] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, and J.-P. Bellat, "Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 82, no. 1, pp. 70–77, May 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2007.12.009.
- [8] M. L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, S. Pallier, L. Baameur, D. Richard, and A. H. Al-Dujaili, "Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 99, pp. 155–160, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.10.007.
- [9] J. A. Maciá-Agulló, B. C. Moore, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, "Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 7, pp. 1367–1370, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.01.013.
- [10] J. Cheng, S.-C. Hu, G.-T. Sun, K. Kang, M.-Q. Zhu, and Z.-C. Geng, "Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application," *Energy*, vol. 215, p. 119144, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119144.
- [11] E. Vázquez, F. Giacalone, and M. Prato, "Non-conventional methods and media for the activation and manipulation of carbon nanoforms," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 58–69, 2014, doi: 10.1039/C3CS60164A.
- [12] M. Poon, R. L. McCreery, and R. Engstrom, "Laser Activation of Carbon Electrodes. Relationship between Laser-Induced Surface Effects and Electron Transfer Activation," *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 17, pp. 1725–1730, 1988, doi: 10.1021/ac00168a018.
- [13] R. Ganjoo, S. Sharma, A. Kumar, and M. M. A. Daouda, "Activated Carbon: Fundamentals, Classification, and Properties," in *Activated Carbon*, The Royal Society of Chemistry, 2023, pp. 1–22.
- [14] E. Adhamash et al., "High-energy plasma activation of renewable carbon for enhanced capacitive performance of supercapacitor electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 362, p. 137148, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137148.
- [15] E. P. Leimkuhler, "Production, characterization, and applications of activated carbon," University of Missouri–Columbia, 2010.
- [16] CEN (European Committee for Standardisation), "EN ISO 18134-2:2015 Solid biofuels — Determination of moisture content — Oven dry method Part 2 : Total moisture — Simplified method." BSI, 2015.
- [17] CEN (European Committee for Standardisation), "EN ISO 18122:2015 Solid biofuels — Determination of ash content." BSI, 2015.
- [18] Sweden Linnæus University (project leader), Estonia Tallinn University of Technology, Greece CERTH, and Italy IVALSA - Ireland Tipperary Energy Agency, "The Bioenergy System Planners Handbook - BISYPLAN."
- [19] K. Jagiełło, W. Hińcz, W. Kaczorowska, M. Jackowski, M. Bartman, and J. Kaczmarczyk, "Properties of activated carbon obtained from brewers spent grains," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 14, no. 5, pp. 6475–6493, 2024, doi: 10.1007/s13399-022-02964-6.