

## Određivanje površinskih grupa Boemovom metodom na mehanohemijski modifikovanoj ugljeničnoj tkanini

ANĐELKA B. ĐUKIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča,  
Laboratorija za materijale, Beograd

NIKOLA S. VUKELIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

BOJANA M. PASKAŠ MAMULA, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za nuklearnu i plazma fiziku, Beograd

NIKOLA B. NOVAKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za nuklearnu i plazma fiziku, Beograd

RADOJKA T. VUJASIN, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za materijale, Beograd

SANJA S. MILOŠEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za materijale, Beograd

LJILJANA LJ. MATOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za materijale, Beograd

Originalni naučni rad  
UDC: 628.349 ; 661.666

*Da bi se poboljšale adsorpcione osobine ugljenične tkanine primenjena je metoda mehaničkog mlevenja u inertnoj i atmosferi vazduha. Za praćenje promena broja i vrste površinskih grupa izazvanih mehaničkim mlevenjem, korišćena je Boemova metoda. Broj baznih grupa od 0,2493 mmol/g je značajno manji od ukupnog broja kiselih funkcionalnih grupa, 2,5093 mmol/g. Od kiselih grupa prisutnih na površini, najzastupljenije su fenolne grupe (2,3846 mmol/g) tj. >95%, karboksilne grupe su znatno manje prisutne na površini (0,1173 mmol/g) tj. 4,5%, dok je zastupljenost laktonskih grupa na površini zanemarljiva (0,0076 mmol/g), ispod 0,3%. Upotreba mehaničkog mlevenja dovodi do povećanja broja kiselih i baznih grupa na površini ugljenične tkanine. Mlevenje u inertnim uslovima ima dominantniji uticaj u pogledu promene ukupnog broja baznih funkcionalnih grupa u odnosu na mlevenje u atmosferi vazduha: broj baznih grupa za tkaninu mlevenu u argonu je 0,8153 mmol/g, na vazduhu je 0,7933 mmol/g, dok je broj kiselih grupa 2,9807 mmol/g za uzorak mleven u argonu i 3,5313 mmol/g za mleven na vazduhu.*

**Ključne reči:** ugljenična tkanina, mehanohemijska modifikacija, površinske grupe, Boemova metoda

### 1. UVOD

Poslednjih decenija za prečišćavanje voda uglavnom se koriste skupe metode koje često uključuju i upotrebu određenih supstanci, koje su same po sebi toksične. U zavisnosti od karakteristika pojedinačnih adsorbenasa, njihove prirode, stepena modifikacije, kao i koncentracije adsorbata, zavisice kapacitet kationske izmene i adsorpcioni kapacitet materijala. Da-

nas je istaknuta primena alternativnih, prirodnih i ekonomičnih materijala kao potencijalnih adsorbenata za uklanjanje teških metala [1-5]. U grupu prirodnih adsorbenasa, ubrajaju se i gline i zeoliti [6]. Adsorpcija na veštački sintetisanom aktivnom uglju se smatra posebno konkurentnim i efikasnim procesom [7].

Aktivni ugljalj se sintetiše karbonizacijom i aktivacijom različitih materijala kao što su ljuske kokosa, otpaci jabuka, kora drveta i dr. [8-10]. Aktivni ugljalj predstavlja najrasprostranjeniji sorbent koji je u širokoj upotrebi za prečišćavanje kako pijaćih voda tako i otpadnih voda iz raznih industrija. Međutim, upotreba aktivnog uglja nije pogodna zbog velikih troškova ve-

Adresa autora: Anđelka Đukić, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za materijale, Beograd, P. fah 522

Rad primljen: 05.03.2014.

Rad prihvaćen: 07.04.2014.

zanih za proizvodnju i regeneraciju utrošenog uglja [11].

Drugu vrstu ugljeničnog materijala predstavljaju ugljenična vlakna dobijena procesom karbonizacije polimernih ili celuloznih vlakana, tkanina ili filceva. Tkanina poseduju niz prednosti u odnosu na aktivni ugalj: velika specifična površina od 1000, pa čak i preko 2000 m<sup>2</sup>/g, uska i uniformna raspodela veličina pora, mali i uniformni dijametar vlakana koji dovodi do brze sorpcije i desorpcije, velika čvrstina i elastičnost koja omogućava lakše rukovanje materijalom. Adsorpciona sposobnost uklanjanja nije samo određena specifičnom površinom, distribucijom i veličinom pora, već i vrstom i brojem funkcionalnih grupa na površini. Pokazano je da tkanina može iz rastvora da uklanja brojne organske (boje, pesticide i dr.) kao i neorganske zagađivače (teške metale) [12, 13, 14].

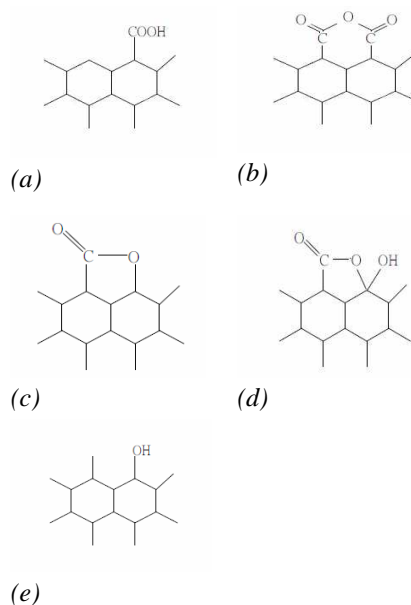
Iako postoji veliki broj metoda koje se koriste za poboljšanje osobina adsorbenasa, neprekidno se radi na pronalazanju načina i sredstava za smanjenje troškova. Aktivacija kiselinama (organskim i neorganskim) ubraja se u najčešće primenjivane metode za modifikaciju kako prirodnih, tako i sintetičkih materijala.

Mehaničko mlevenje predstavlja metodu kojom se povećava reaktivnost materijala. U velikom broju radova opisan je uticaj mehaničke deformacije različitih vrsta materijala kako onih organskog porekla, tako i neorganskih, kojom je postignuta sinteza novih materijala i poboljšanje već postojećih osobina [2, 6, 15, 16]. Sveobuhvatni pregled literature ukazuje na veliki broj metoda koje su korišćene za modifikaciju ugljenične tkanine: aktivacija kiselinama i bazama, oksidacija, modifikacija laserima [17-22]. Međutim, nema podataka o primeni mehaničkog mlevenja na modifikaciju površine ugljenične tkanine. Za praćenje promena broja i vrste površinskih grupa izazvanih mehaničkim mlevenjem, korišćena je Boemova metoda.

Sorpciono ponašanje ugljeničnih materijala uveliko je određeno hemijskim sastavom njihove površine. Na njihovoj površini prisutan je veliki broj kovalentnih C–C veza usled čijeg cepanja se stvara veliki broj reaktivnih mesta. «Slobodne valence» (engl. *dangling bonds*), formirane usled narušavanja primarne strukture materijala, najčešće su zasićene sa kiseonikom i vodonikom usled procesa hemisorpcije. Osim kiseonika i vodonika slobodne valence mogu biti zasićene i sa drugim elementima kao što su halogeni elementi, azot i dr. [23, 24]. Na ovaj način formira se veliki broj različitih površinskih funkcionalnih grupa, kao što su kiseonične, vodonične, azotne i dr. Među navedenim, kiseonične funkcionalne grupe su zastupljene u najvećoj meri kao posledica tendencije ugljeničnih mate-

rijala da hemisorbuju kiseonik iz vazduha više u odnosu na druge elemente. Mogu biti vezane na krajevima ugljeničnih slojeva lociranih na ivicama ili defektnim mestima (vakancijama), rezultujući hidrofiličnom strukturom površine.

Formirane grupe mogu biti kisele, bazne ili neutralne. To ukazuje da površina ugljeničnih materijala može istovremeno da ispoljava i kiselu i baznu svojstva (amfoterno ponašanje). Materijali čija površina ispoljava veću težnju ka hemisorpciji kiseonika ispoljavaju hidrofилna svojstva, dok materijali koji su skloniji ka hemisorbovanju vodonika ispoljavaju hidrofobna svojstva. Karboksilne, fenolne i laktanske ubrajaju se u kisele kiseonične grupe, dok su piroonske, hinonske i druge grupe bazne (slika 1).



Slika 1 - Površinske grupe: a) karboksilne grupe, b) karboksilni anhidridi, c) laktanske grupe, d) laktolske grupe, e) hidroksilne (fenolne) grupe.

Prisustvo i vrsta površinskih grupa određeno je vrstom početnog materijala (prekursora) od koga se ugljenični materijali dobijaju, procesa aktivacije ili posttretmanima u kojima se kiseonik, vodonik i dr. elementi uvode u strukturu [19-22]. U okviru ovog rada je ispitan uticaj mehaničkog mlevenja u različitim atmosferama (inertnoj i atmosferi vazduha) na broj i vrstu funkcionalnih grupa na površini tkanine.

## 2. EKSPERIMENTALNI RAD

### 2.1 Priprema uzorka

Ugljenična tkanina je sintetisana u Laboratoriji za materijale, Instituta za nuklearne nauke «Vinča» [25]. Kako bi se sa površine tkanine uklonili Cl<sup>-</sup> i Zn<sup>2+</sup> joni

koji potiču od rastvora  $ZnCl_2$  korišćenog za aktivaciju tkanine prilikom njene sinteze tkanina je prethodno isprana sa 0,1 M  $HNO_3$  i dejonizovanom vodom.

Pet grama tkanine odmerene na elektronskoj vagi sitno je iseckano makazama, a zatim mleveno u visokoenergetskom mlinu sa kuglama Turbula Type 2TC Mixer. Postupak mlevenja se sastojao u tome da se u prethodno dobro očišćenu posudu kugličnog mlina ubaci 1 g uzorka i 20 g kuglica, prečnika 6 mm. Odnos mase kuglica prema masi uzorka je iznosio 20:1 (Ball to Powder Ratio BPR = 20:1). Tkanina je mehanički tretirana 20 sati. Vreme mlevenja je proizvoljno određeno jer nema literaturnih podataka o mehanohemijskoj modifikaciji tkanine. Mlevenje je izvedeno na sobnoj temperaturi. Parametar mlevenja koji je menjan je atmosfera mlevenja; ispitan je uticaj inertne atmosfere argona tokom mlevenja i mlevenje u prisustvu vazduha. Nakon modifikacije uzorci su čuvani u eksikatoru do momenta dalje analize.

Za praćenje promena broja i vrste površinskih grupa izazvanih mehaničkim mlevenjem, korišćena je Boemova metoda. 0,15 g uzorka odmereno je u plastične bočice zapremine 25 ml. Nakon dodavanja 20 ml sledećih rastvora: 0,1 M natrijum hidroksid ( $NaOH$ ), 0,05 M natrijum bikarbonat ( $NaHCO_3$ ), 0,05 M natrijum karbonat ( $Na_2CO_3$ ) i 0,1 M hlorovodonična kiselina ( $HCl$ ), bočice su zatvorene i ostavljene na mućkalici 24 h. Nakon filtriranja (*filter ALLPURE NY 0,45*) odmereno je 10 ml svakog uzorka koji su potom titrovani sa 0,1 M rastvorima  $HCl$  ili  $NaOH$ , u prisustvu indikatora metil-oranža i fenolftaleina [21].

Broj funkcionalnih grupa ugljenične tkanine određen je na osnovu sledećih formula:

$$n_{povr.funk.grupa} = \frac{\left[ (c_{HCl} \cdot V_{HCl})_{počet} - (c_{NaOH} \cdot V_{ekv.NaOH})_{titr.sredstvo} \right]}{V_{aliquota}} \cdot 1000, \quad (1)$$

$$\text{Broj funkcionalnih grupa} = \frac{n_{povr.funk.grupa}}{m_{uzorka}} \quad (2)$$

$n_{povr.funk.grupa}$  – broj molova funkcionalnih grupa (mmol)

$n_{HCl}$  – koncentracija neutralizacionog sredstva (0,1M  $HCl$ )

$V_{HCl}$  – zapremina neutralizacionog sredstva (0,1M  $HCl$ )

$n_{NaOH}$  – koncentracija titracionog sredstva (0,1M  $NaOH$ )

$V_{ekv.NaOH}$  – ekvivalenta zapremina titracionog sredstva (0,1M  $NaOH$ )

$V$  – zapremina neutralizacionog sredstva (20 mL)

$V_{aliquota}$  – zapremina alikvota koji se titruje (10 mL)

1000 – korekcionni faktor

$m_{uzorka}$  – masa ugljenične tkanine (0,15g).

Na osnovu prethodno navedene formule (2) u zavisnosti od vrste neutralizacionog sredstva,  $HCl$  ili  $NaOH$ , određuje se ukupan broj baznih, odnosno kiselih grupa uzorka. Prema Boemovoj metodi natrijum bikarbonat ( $NaHCO_3$ ) neutrališe samo karboksilne grupe, dok natrijum karbonat ( $Na_2CO_3$ ) neutrališe i karboksilne i laktonske grupe.

Tako, oduzimanjem broja karboksilinih grupa, određenih pomoću  $NaHCO_3$ , od ukupnog broja karboksilinih i laktonskih grupa određenih neutralizacijom sa  $Na_2CO_3$ , dobija se broj laktonskih grupa uzorka. Fenolne grupe određuju se oduzimanjem broja karboksilnih i laktonskih grupa od ukupnog broja kiselih grupa uzorka.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Uticaj mehaničkog mlevenja u različitim atmosferama (inertnoj i atmosferi vazduha) na broj i vrstu funkcionalnih grupa na površini tkanine prikazan je u tabeli 1. Uočava se da nemodifikovani uzorak tkanine poseduje znatno veći broj ukupnih kiselih grupa na površini (2,5093 mmol/g) u odnosu na broj baznih grupa (0,2493 mmol/g) ukazujući na pretežno kiseli karakter tkanine. Među kiselim grupama, uočava se da su najzastupljenije fenolne grupe (2,3846 mmol/g) tj. preko 95%, karboksilne grupe su znatno manje prisutne na površini (0,1173 mmol/g) tj. preko 4,5%, dok je zastupljenost laktonskih grupa na površini zanemarljiva (0,0074 mmol/g), ispod 0,3%. Celuloza je osnovni molekul prekursora koji je korišćen za dobijanje tkanine.

Molekul celuloze ima na krajevima aldehidne i hidroksilne krajeve. Poznato je da aldehidne grupe lako oksiduju u karboksilne, koje zajedno sa hidroksilnim grupama nakon aktivacije i karbonizacije formiraju karboksilne i fenolne grupe na površini tkanine. Zanemarljiv broj laktonskih grupa na površini ugljeničnih materijala je primećen i u drugim ugljeničnim materijalima [22], tako da se može smatrati da i na površini ugljenične tkanine dominiraju karboksilne i laktonske grupe (tabela 1).

U slučaju primene ovih materijala u svrhe uklanjanja teških metala iz vode, u slabo kiseloj i neutralnoj sredini karboksilne grupe su disosovane i ne-

gativno naelektrisane, pa je sorpcioni mehanizam na njima u najvećoj meri zasnovan na jonskoj izmeni.

Nasuprot njima, fenolne grupe odgovorne su za građenje kompleksa i helata [27, 28].

Tabela 1. Funkcionalne grupe na površini ugljenične tkanine

Uzorak	Ukupne bazne grupe (mmol/g)	Ukupne kisele grupe (mmol/g)	Karboksilne grupe (mmol/g)	Laktonske grupe (mmol/g)	Fenolne grupe (mmol/g)
Nemlevena ugljenična tkanina	0,2493	2,5093	0,1173	0,0074	2,3846
Mlevena ugljenična tkanina – inertna atmosfera –	0,8153	2,9807	0,1067	0,0100	2,8640
Mlevena ugljenična tkanina – atmosfera vazduha–	0,7933	3,5313	0,1113	0,0094	3,4106

Poredeći rezultate nemodifikovanog uzorka tkanine sa uzorcima tretiranim u mehaničkom mlinu u inertnoj atmosferi argona, uočava se da je sa mlevenjem došlo do povećanja i broja kiselih i broja baznih funkcionalnih grupa. Ukupan broj kiselih grupa sa mlevenjem u inertnoj atmosferi je porastao sa 2,5093 mmol/g (nemleveni uzorak) na 2,9807 mmol/g. Povećanje broja ukupnih kiselih grupa na površini je rezultat upadljivog povećanja broja fenolnih grupa (sa 2,3846 mmol/g na 2,8640 mmol/g), dok se broj karboksilnih grupa smanjio (sa 0,1173 mmol/g za nemlevenu na 0,1067 mmol/g) za tkaninu tretiranu u inertnoj atmosferi argona. Mlevenjem uzorka u atmosferi vazduha primećen je isti trend porasta broja fenolnih grupa i smanjenja broja karboksilnih grupa, s tim da je broj karboksilnih (0,1113 mmol/g) i fenolnih grupa (3,4106 mmol/g) veći nego za uzorak modifikovan u inertnoj atmosferi, što je verovatno posledica hemisorbovanja kiseonika i azota iz vazduha na površini mehanohemijски aktivirane tkanine.

Veći porast vrednosti broja baznih grupa kod uzoraka mlevenih u inertnim uslovima u odnosu na uzorak tkanine mlevene u atmosferi vazduha je posledica odsustva mogućnosti hemisorpcije kiseonika koja je odgovorna za građenje ugljenik–kiseoničnih grupa koje poseduju kisel karakter.

Porast broja baznih grupa mlevenjem u atmosferi vazduha, može poticati od azota prisutnog u vazduhu. Grupe koje sadrže azot imaju pretežno bazni karakter. Pretpostavlja se da tokom mlevenja u atmosferi vazduha dolazi do hemisorpcije azota i nastanka novih baznih grupa na površini tkanine.

Podataka o mehanohemijскоj modifikaciji tkanine nema u dostupnoj literaturi. U literaturi se može pronaći modifikacija tkanine laserima [17, 18]. Pokazano je da dolazi do termalnog pobuđivanja uzorka koje dalje vodi ka mehaničkim oštećenjima vlakana na površini tkanine, isparavanja, pucanja, topljenja i nastanka kratera u strukturi. Međutim, nema podataka o

tome da li je moguće tako tretiranu tkaninu koristiti za prečišćavanje otpadnih voda.

Shen sa saradnicima [29] ispitivao je promene koje nastaju zagrevanjem ugljeničnih vlakana u atmosferi amonijaka od 400 do 800 °C. Pokazano je da dolazi do porasta broja baznih grupa i nastanka novih grupa na površini koje poseduju pretežno bazni karakter: C–N, C=N, C≡N, ciklični amini i pirolne strukture sa N–H grupama [29].

Postoji veliki broj radova u kojima su prikazane promene koje nastaju hemijskim modifikacijama: aktivacija kiselinama, oksidacija gasom i elektrohemijска oksidacija [19, 22, 30].

Kiselinskom aktivacijom tkanine dolazi do njene oksidacije. Oksidacijom površina postaje više hidrofilna sa relativno velikim brojem površinskih grupa koje sadrže kiseonik isto kao i u uzorku koji je mleven u atmosferi vazduha. Stepennost promene poroznosti i aktivne površine zavisi od primenjene kiseline, temperature i vremena delovanja [19]. Oksidacija gasom (ozonom) ugljeničnih materijala dovodi do porasta broja hidroksilnih i karboksilnih grupa na površini, dok oksidacija u tečnim fazama dovodi do povećanja broja karboksilnih grupa [30].

Perrard sa saradnicima je ispitivao uticaj oksidacije ugljenične tkanine sa NaOCl [21]. Pokazano je da se proces odvija u tri faze: u prvoj dolazi do formiranja kiseoničnih grupa (pretežno karboksilnih) na površini ugljeničnog materijala. U drugoj fazi dolazi do transfera kiseonično – ugljeničnih jedinjenja u vodeni rastvor, a u trećoj potpuna razgradnja tkanine. Prednost metode mehaničkog mlevenja, korišćene u ovom radu, leži u tome da su uzorci suvo mleveni (bez upotrebe organskih ili neorganskih jedinjenja), pa je samim tim isključena mogućnost odvijanja transfera kiseonično – ugljeničnih jedinjenja u rastvor ili razgradnja tkanine.

Elektrohemijска oksidacija tkanine dovodi do nastanka slabo kiselih funkcionalnih grupa (karboksil-

nih, karbonilne, fenolne i laktanske) na površini tkanine i povećanja kapaciteta izmene katjona [22]. Takođe je pokazano da elektrohemijom oksidacijom dolazi do oksidacije aldehidnih i hidroksilnih grupa koje se nalaze u sastavu celuloznih molekula u karboksilne grupe.

Primećujemo da mlevenjem dolazi do povećanja broja kiselih grupa što je u skladu sa povećanjem kapaciteta izmene katjona na hemijski ili elektrohemijski oksidovanoj tkanini [19-22]. Međutim, kod hemijske modifikovane tkanine uočeno je povećanje broja karboksilnih grupa, dok mehanohemijom sintezom dolazi do smanjivanja njihovog broja, a drastičnog povećanja broja fenolnih grupa.

Puri sa saradnicima [31] prilikom ispitivanja hemisorpcije vodonika na aktivnom uglju nakon tretiranja površine kiselinama i bazama, primetio je da se koncentracija baznih površinskih mesta smanjuje sa oksidacijom površine i fomiranjem kiselih grupa na površini [31]. U mehanohemijom modifikovanoj tkanini dolazi do porasta broja i kiselih i baznih grupa, samo je zavisno od primenjene atmosfere mlevenja odnos tih promena broja kiselih i baznih grupa različit. Mlevenje u inernim uslovima ima dominantniji uticaj u pogledu promene ukupnog broja baznih funkcionalnih grupa u odnosu na mlevenje u atmosferi vazduha.

Međutim, konvencionalna Boemova metoda poseduje nekoliko nedostataka kao što su: za mikroporozne materijale vreme uspostavljanja ravnoteže je dugo, javlja se problem reproduktivnosti kada se koristi mala količina uzorka, ovom metodom se može odrediti oko 50% ukupnog kiseonika na ugljeničnim materijalima [29]. Međutim, i pored ovih nedostataka, predstavu o odnosu broja grupa prisutnih na površini je moguće dobiti. Ovom metodom je dobijena jasna slika o promenama koje se dešavaju na površini ugljenične tkanine koje nastaju njenom mehanohemijom aktivacijom.

Iz svega prethodno navedenog proizilazi da, u cilju poboljšanja kapaciteta katjonske i anjonske izmene, metoda mehaničkog mlevenja ugljenične tkanine predstavlja dobru alternativu hemijskim metodama modifikacije njihove strukture. Takođe, bitno je istaknuti i to da na ovakav način modifikovana struktura tkanine može da se dalje tretira pomenutim hemijskim ili nekim drugim metodama radi daljeg poboljšanja sorpcione sposobnosti za prečišćavanje otpadnih voda.

#### 4. ZAKLJUČAK

Mehaničko mlevenje predstavlja metodu kojom se na vrlo ekonomičan i za životnu sredinu bezbedan

način postiže povećanje reaktivnosti materijala u odnosu na hemijske metode modifikacije.

Mehanohemijom aktivacijom ugljenične tkanine dolazi do promena u broju i vrsti kiselih i baznih grupa na površini koje rezultuju povećanjem katjonskog i anjonskog kapaciteta tretirane tkanine. Zavisno od primenjene atmosfere mlevenja odnos promena broja kiselih i baznih grupa je različit. Mlevenje u inernim uslovima ima dominantniji uticaj u pogledu promene ukupnog broja baznih funkcionalnih grupa u odnosu na mlevenje u atmosferi vazduha, dok mlevenje u atmosferi vazduha ima dominantniji uticaj u pogledu porasta ukupnog broja kiselih funkcionalnih grupa na površini.

Na osnovu svega prethodno navedenog, zaključujemo da se metoda mehanohemijske modifikacije ugljenične tkanine pokazala kao efikasna metoda za poboljšanje njenih sorpcionih osobina u cilju uklanjanja katjonskih i anjonskih zagađivača iz otpadnih voda. Takođe, određivanjem optimalnih parametara mehanohemijske modifikacije moguće dizajnirati materijal namenjen specifičnoj primeni.

#### LITERATURA

- [1] M. A. M. Khraisheh, Y. S. Al-Degs, W. A. M. McMinn, *Chem. Eng. J.* 99 (2004) 177–184.
- [2] S. Montinaro, A. Concas, M. Pisu, G. Cao, *Chem. Eng. J.* 142 (2008) 271–284.
- [3] G. Macchi, D. Maroni, G. Tiravarthi, *Environ. Technol. Lett.* 7 (1986) 431–444.
- [4] M. Sljivic, I. Smiciklas, S. Pejanovic, I. Plecas, *Appl. Clay Sci.* 43(1) (2008) 33–40.
- [5] M. J. Zamazow, J. E. Murphy, *Sep. Sci. Technol.* 27 (1992) 1969–1984.
- [6] S. Nenadovic, M. Nenadovic, R. Kovacevic, Lj. Matovic, B. Matovic, Z. Jovanovic, J. Grbovic Novakovic, *Sci. Sinter.* 41 (2009) 309–317.
- [7] M. J. Ayotamuno, R. B. Kogbara, S.O.T. Ogaji, S.D. Probert, *Appl. Energ.* 83 (2006) 1258–1264.
- [8] I. A. W. Tan, A.L. Ahmad, B. H. Hameed, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 709–717.
- [9] R. Hoseinzadeh Hesas, A. Arami Niya, W. Mohd Ashri Wan Daud, J.N. Sahu, *BioResousces* 8 (2013) 2950–2966.
- [10] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. Paul Watkinson, *Carbon* 38 (2000) 1873–1878.
- [11] K. K. Panday, G. Parsed, V.N. Singh, *Water Res.* 19 (1985) 869–873.

- [12] S. Zhang, X. Li, J.P.Chen, Carbon 48 (2010) 60 – 67
- [13] H. Metivier-Pignon, C. Faur, P. Le Cloirec, Chemosphere 66 (2007) 887–893
- [14] C. O. Ania, F. Beguin, Water Res. 41 (2007) 3372 – 3380
- [15] [15] A.G. San Cristóbal, R. Castelló, M.A. Martín Luengo, C. Vizcayno, Appl. Clay Sci. 49 (2010) 239–246.
- [16] F. Perrin-Sarazin, M. Sepehr, S. Bouaricha, J. Denault, Polym. Eng. Sci. 49 (2009) 651–665.
- [17] B.V. Kaludjerović, M.S. Trtica, B.B. Radak, J.M. Stašić, S.S. Krstić Mušović, V.M. Dodevski, J. Mater. Sci. Technol. 27 (2011) 979–984.
- [18] B. Kaludjerović, M. Trtica, B. Babić, B. Radak, A. Ionin, Laser Phys. 18 (2008) 413–416.
- [19] J.W. Shim, S.J. Park, S.K. Ryu, Carbon 39 (2001) 1635–1642.
- [20] A. Afkhami, T. Madrakian, A. Amini, Z. Karimi, J. Hazard. Mater. 150 (2008) 408–412.
- [21] P. Alonso-Davila, O. L. Torres-Rivera, R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Perez, Carbon 50 (2012) 2226–2234.
- [22] I. D. Harry, B. Saha, I. W. Cumming, Carbon 45 (2007) 766–774.
- [23] E. J. Bottani, J. M. D. Tascón, Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents, Elsevier Ltd., 2011, 301 s. (p)
- [24] H. P. Boehm, Carbon, 32 (1994) 759–769.
- [25] B. M. Babić, S. K. Milonjić, M. J. Polovina, S. Čupić, B.V. Kaludjerović, Carbon 40 (2002) 1109–1115.
- [26] S. L. Goertzen, K.D. Theriault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, H. A. Andreas, Carbon 48 (2010) 1252–1261.
- [27] A. Arulanantham, N. Balasubramanian, T.V. Ramakrishna, Met. Finish. 87 (1989) 51–55.
- [28] F. Helfferich, Ion Exchange, Dover Publications, New York, Chapter 8, (1993).
- [29] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Recent Patents on Chemical Engineering 1 (2008) 27–40.
- [30] J. L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J. J.M. Orfao, Carbon 37 (1999) 1379–1389.
- [31] B. R. Puri, D.S. Nath, L. R. Sharma, Ind. Eng. Chem. 50 (1958) 1071–1074.

## SUMMARY

### DETERMINATION OF SURFACE FUNCTIONAL GROUPS ON MECHANOCHEMICALLY ACTIVATED CARBON CLOTH BY BOEHM METHOD

*In order to improve sorption properties of activated carbon cloth that can be used for wastewater purification, mechanochemical activation was performed in both inert and air atmosphere. Boehm method was used to follow the changes in the number and types of surface groups induced by mechanical milling. The number of the base groups of 0.2493 mmol/g is significantly smaller than the total amount of acidic functional groups, 2,5093 mmol/g. Among the acidic groups present on the surface, the most represented are phenolic groups (2.3846 mmol/g), i.e. > 95 %, the carboxylic groups are present far less (0.1173 mmol/g), i.e. 4.5 %, while the presence of the lactone group on the surface of ACC is negligible (0.0074 mmol/g) i.e. under 0.3 %. Mechanochemical activation lead to an increase in the number of acidic and basic groups on the surface of the ACC. The milling in inert atmosphere has dominant effect with respect to the changes in the total number of basic functional groups (compared to milling in an air atmosphere): the number of basic groups of the ACC was 0.8153 mmol/g milled under argon, 0.7933 mmol/g in the air; the number of acidic groups is 2.9807 mmol/g for a sample milled under argon and 3.5313 mmol/g for one milled in the air.*

**Key words:** *activated carbon cloth, mechanochemical modification, surface functional groups, Boehm method*