

Katarzyna JEDYNAK, Marta REPELEWICZ

Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Instytut Chemii
ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce
e-mail: kjedynak@ujk.edu.pl

Adsorpcja czerwieni kwasowej 114 i fuksyny zasadowej z roztworów wodnych na mezoporowatych materiałach węglowych

Adsorption of Acid Red 114 and Basic Fuchsin from Aqueous Solutions on Mesoporous Carbon Materials

In this work the adsorption of basic fuchsin and acidic red on mesoporous carbon materials C-KS and C-KC was examined. Carbon materials were obtained applying soft-templating method in environment of hydrochloric acid and citric acid. For examined adsorbents low-temperature nitrogen adsorption isotherms were determined, used next for porous structure parameters calculations. Obtained isotherms can be categorized as IV type according to IUPAC classification. Studied adsorbents have large surface area S_{BET} : 650 m²/g (C-KS) and 760 m²/g (C-KC); large total pore volume V_t : 0.59 cm³/g (C-KC) and 0.89 cm³/g (C-KS). Mesopores participation in total porosity of examined carbons is 83% for C-KS and 71% for C-KC. This confirms that examined carbons are mesoporous materials with significant advantage of mesoporosity over microporosity. Mesopores dimension, for maximum of distribution function (in the mesopores range) were estimated using Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) method. Mesopores dimension for C-KC carbon is 6 nm and for C-KS carbon is 8.7 nm. Adsorbates concentrations, before and after adsorption, were estimated using spectrophotometric method. Adsorption studies were carried out at 25°C. The adsorption equilibrium for studied mesoporous systems: carbon material - dye solution, was achieved after 8 hours. Studies of the adsorption process kinetics showed that in three cases adsorption kinetics proceeded in compliance with model of apparent II order of reaction: C-KC (acidic red 114) and C-KS (basic fuchsin and acidic red 114). In one case adsorption kinetics proceeded in compliance with model of apparent I order of reaction: C-KC (basic fuchsin). Obtained adsorption isotherms were applied to Langmuir and Freundlich equations. Adsorption process of fuchsin on both examined carbons and adsorption of acidic red on C-KC carbon was carried out in agreement with adsorption model described by Langmuir equation. However, acidic red adsorption on C-KC carbon is better described by Freundlich adsorption model. Adsorption abilities, of examined mesoporous carbon materials, are significantly higher in relation to fuchsin than to acidic red 114; e.g. for C-KS adsorbent, it is 1.289 mg/g (acidic red 114) and 10.661 mg/g (fuchsin). Applying K constant value from Langmuir equation, free enthalpy ΔG was calculated. Obtained values change in range of -25 to -34 kJ/mol. Negative values of ΔG show that studied adsorption process is spontaneous.

Keywords: acid red 114, basic fuchsin, adsorption, mesoporous carbon materials

Wstęp

W literaturze fachowej zauważa się rosnące zainteresowanie badaniem właściwości nowych materiałów węglowych o rozwiniętej strukturze porowatej, co jest

konsekwencją wzrostu ich powierzchni właściwej. Adsorbenty te można stosować do usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków w szerokim przedziale stężeń [1]. Do tej grupy nowych materiałów można zaliczyć mezoporowate węgle o średnicy porów w zakresie od 2 do 50 nm, które cieszą się dużym zainteresowaniem środowiska naukowego z uwagi na szerokie spektrum ich zastosowań, m.in. w adsorpcji, katalizie, chromatografii, elektrochemii. Z uwagi na to, że materiały te mogą znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu powietrza, wody, gazów, odzyskiwania rozpuszczalników, rozdzielania gazów i mieszanin ciekłych, szczególną rolę odgrywają w adsorpcji (mogą one znaleźć zastosowanie do adsorpcji dużych cząsteczek organicznych) [2-7].

Mezoporowate węgle nie są materiałami jednokrotnego użytku, lecz można poddawać je regeneracji, tracąc tylko kilka procent początkowej wydajności [8, 9].

Barwniki azowe, w tym czerwień kwasowa 114, wykorzystywane są nie tylko do barwienia proteinowych włókien naturalnych (wełna, jedwab) i syntetycznych (włókna poliamidowe), lecz również znajdują zastosowanie przy barwieniu skóry, drewna, wyrobów kosmetycznych i artykułów spożywczych. Wchodzą one w skład szerokiej gamy związków organicznych, zanieczyszczających przede wszystkim środowisko wodne. Ponadto, tego typu zanieczyszczenia są mało podatne na biodegradację, przez co mogą powodować wiele problemów, w tym ograniczanie przenikania światła do wody, hamowanie procesu fotosyntezy oraz utrudnianie dyfuzji tlenu [10].

Fuksyna zasadowa znalazła zastosowanie jako pigment w mikrobiologii w barwieniu metodą Grama oraz do barwienia różnych tkanek, np.: kolagenu, mięśni czy mitochondriów. Jest używana do wyrobu farb i atramentów, ale także do barwienia papieru, skóry czy materiałów tekstylnych. Ma właściwości znieczulające, bakteriobójcze oraz grzybobójcze. Jednak bezpośredni kontakt z barwnikiem może prowadzić do podrażnienia skóry i oczu. Jego połknięcie powoduje kłopoty żołądkowe z nudnościami, wymiotami i biegunką, a wdychanie może prowadzić do podrażnienia dróg oddechowych [11]. Usuwanie ze ścieków barwników, w tym czerwieni kwasowej 114 i fuksyny, prowadzi się różnymi metodami, ale najpopularniejsze to procesy adsorpcji na adsorbentach stałych.

W pracach [12-20] badano proces adsorpcji czerwieni kwasowej 114 z roztworów wodnych na materiałach węglowych różnego pochodzenia. Do procesu adsorpcji stosowano materiały węglowe otrzymane z różnego rodzaju odpadów bioorganicznych, np. takich jak: ścinki drewna [12], łupiny ziarna sezamu [13], śruta sojowa [14], kompost [15-17] czy łupiny i łuski ryżu [18, 19].

Do adsorpcji fuksyny, tak jak czerwieni kwasowej, stosuje się adsorbenty węglowe otrzymane na bazie odpadów roślinnych [11, 21-24]. Można też stosować węgle aktywne modyfikowane jonami metali [25] czy też różnego rodzaju nano-cząstki [26-29].

Z danych literaturowych wynika, że badania adsorpcyjne fuksyny zasadowej i czerwieni kwasowej prowadzone są na adsorbentach węglowych różnego pochodzenia. Natomiast mało jest doniesień dotyczących zastosowania jako adsorbentów mezoporowatych materiałów węglowych. W związku z tym w prezentowanej pra-

cy zbadano kinetykę adsorpcji oraz adsorpcję równowagową barwników: czerwieni kwasowej 114 oraz fuksyny zasadowej z roztworów wodnych na mezoporowatych materiałach węglowych otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania C-KS i C-KC.

1. Materiały i metodyka badań

1.1. Adsorbenty i adsorbaty

Jako adsorbenty wykorzystano mezoporowate węgle (C-KS oraz C-KC), które otrzymano, wykorzystując w tym celu metodę miękkiego odwzorowania w środowisku kwasu solnego oraz kwasu cytrynowego, analogicznie do przepisu syntezy przedstawionego w pracy [30].

Jako adsorbaty zastosowano czerwień kwasową 114 ($C_{37}H_{28}N_4Na_2O_{10}S_3$, $M_{mol} = 830,81$ g/mol) oraz fuksynę zasadową ($C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$, $M_{mol} = 337,85$ g/mol), pochodzące z firmy Sigma Aldrich (Niemcy).

1.2. Struktura porowata adsorbentów

Strukturę porowatą stosowanych adsorbentów określono na podstawie izoterm adsorpcji azotu, które wyznaczono w temperaturze $-196^\circ C$ za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2020 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Przed pomiarami adsorpcyjnymi wszystkie próbki odgazowano w temp. $200^\circ C$ w ciągu 2 h. Na podstawie doświadczalnych, niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu dla badanych adsorbentów wyznaczono standardowe parametry charakteryzujące ich strukturę porowatą [31-36]. Powierzchnię właściwą S_{BET} badanych mezoporowatych węgli wyznaczono metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) w przedziale ciśnień względnych od 0,05 do 0,2, uwzględniając powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie adsorpcyjnej (powierzchnię „siadania”) jako równą $0,162$ nm² [31]. Całkowitą objętość porów V_t , będącą sumą objętości mikroporów V_{mi} i mezoporów V_{me} , wyznaczono z jednego punktu izoterm adsorpcji azotu odpowiadającego ciśnieniu względnemu p/p_0 równemu 0,99 [32]. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgli wyznaczono na podstawie krzywej adsorpcyjnej izoterm adsorpcji-desorpcji azotu za pomocą metody Kruka-Jarońca-Sayari (KJS) [37]. Metoda ta oparta jest na metodzie Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [36]. Maksima funkcji rozkładu objętości porów mezoporowatych węgli wyznaczone metodą KJS posłużyły do określenia wymiaru mezoporów w_{me} .

1.3. Badania adsorpcyjne z roztworów wodnych

Do badań adsorpcyjnych stosowano mezoporowate węgle o wielkości ziaren od 0,2 do 0,8 mm. W tym celu próbki zsyntezowanych materiałów węglowych rozdrobniono w móżdżerze, a następnie przesiano na sitach. Przed przystąpieniem do

właściwych badań węgle suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 100°C aż do uzyskania stałej masy adsorbentów. Stężenia barwników organicznych w roztworach przed i po adsorpcji wyznaczano metodą spektrofotometryczną, wykorzystując spektrofotometr SP-830 PLUS firmy Metertech. Długości fali, jakie stosowano podczas pomiarów adsorpcyjnych dla obu adsorbatów, określono na podstawie danych literaturowych [38, 39] oraz widm absorpcji wykonanych na spektrofotometrze typu HITACHI U-2900 Spectrophotometer w zakresie światła widzialnego, tj. 400÷800 nm. Podczas badań stosowano następujące długości fali: 523 nm (czerwień kwasowa 114) oraz 540 nm (fuksyna zasadowa). Badania adsorpcyjne prowadzono w kolbach Erlenmeyera o pojemności 100 ml zawierających po 0,1 g mezoporowatego węgla, następnie zalewano go 50 ml roztworu barwnika o określonym stężeniu, po czym tak przygotowane próbki umieszczano w inkubatorze na określony czas: C-KC (czerwień kwasowa, fuksyna zasadowa) oraz C-KS (czerwień kwasowa) - 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 h (inaczej dla C-KS (fuksyna zasadowa) - 0,5, 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9 h). Pomiary prowadzono w stałej temperaturze 25°C z szybkością mieszania 120 obr/min. Po wyjęciu próbek z inkubatora oddzielono węgiel od barwnika, po czym mierzono jego absorbancję z użyciem spektrofotometru.

Kinetykę adsorpcji czerwieni kwasowej 114 na badanych adsorbentach C-KS oraz C-KC badano dla początkowego stężenia 24,96 mg/dm³, a w przypadku fuksyny zasadowej początkowe stężenie barwnika było 29,95 mg/dm³. Stężenia początkowe adsorbatów wybrano, sugerując się badaniami prowadzonymi przez nasz zespół badawczy dla adsorpcji błękitu metylenowego i zieleni malachitowej na badanych w pracy adsorbentach.

Na podstawie krzywej wzorcowej obliczono stężenie barwników organicznych przed i po adsorpcji. Następnie obliczono wartość adsorpcji q_t (mg/g_{ads}) ze wzoru [40]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

gdzie: C_0 - stężenie barwnika w roztworze przed adsorpcją, mg/dm³; C_t - stężenie barwnika w roztworze po adsorpcji po czasie t , mg/dm³; V - objętość roztworu użytego do adsorpcji, dm³; m - masa adsorbentu, g.

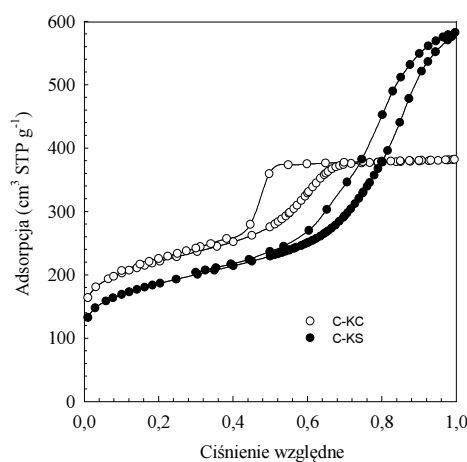
Pomiary adsorpcyjne w warunkach równowagowych - izotermy adsorpcji - wykonano dla stężeń początkowych barwników w zakresie od 2,5 do 65 mg/dm³. Przygotowane kolby Erlenmeyera z badanym adsorbentem, zalane 50 cm³ roztworu adsorbentu o odpowiednim stężeniu, umieszczano w inkubatorze na 8 h. Ilość adsorbentu, która zaadsorbowała się na powierzchni adsorbentu q_e , mg/g_{ads}, obliczono, korzystając ze wzoru [40]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

gdzie C_e - stężenie równowagowe, mg/dm³.

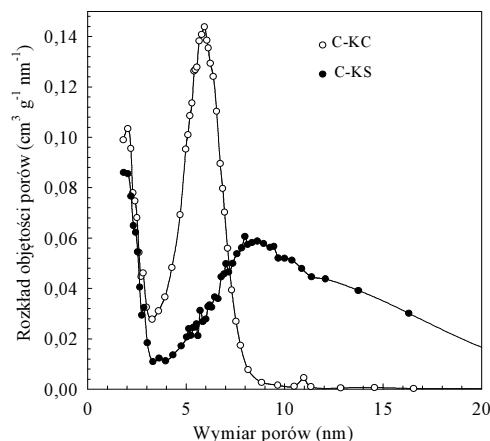
2. Wyniki badań i dyskusja

Doświadczalne izotermy adsorpcji-desorpcji azotu przedstawiono na rysunku 1, z kolei funkcje rozkładu objętości porów dla mezoporowatych węgli pokazano na rysunku 2.



Rys. 1. Niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu dla mezoporowatych węgli

Fig. 1. Low-temperature nitrogen adsorption isotherms for mesoporous carbons



Rys. 2. Funkcje rozkładu objętości porów mezoporowatych węgli

Fig. 2. Pore size distribution functions for mesoporous carbons

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [41], obie izotermy są IV typu i mają dobrze wykształcone pętle histerezy typu H1 [41]. Parametry strukturalne obliczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu za pomocą metod opisanych powyżej są przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej mezoporowatych materiałów węglowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu

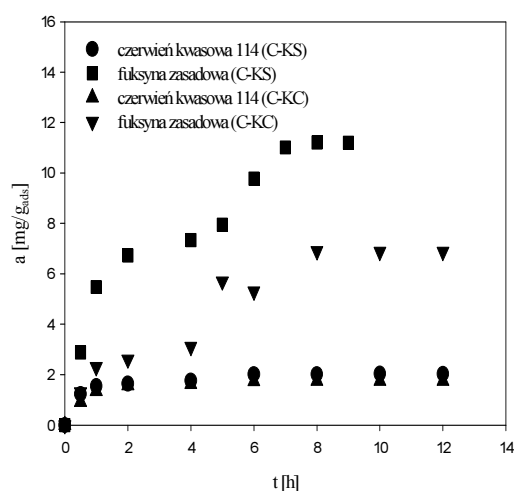
Table 1. Structural parameters of mesoporous carbon materials calculated from low-temperature nitrogen adsorption isotherms

Materiał węglowy	S_{BET} m^2/g	V_t cm^3/g	V_{me} cm^3/g	V_{mi} cm^3/g	S_{zew} m^2/g	w_{me} nm	Udział mezoporowatości %
C-KC	760	0,59	0,42	0,17	1,0	6,0	71
C-KS	650	0,89	0,74	0,15	6,7	8,7	83

S_{BET} - powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą BET; V_t - całkowita objętość porów materiału dla $p/p_0 = 0,99$; V_{me} - objętość mezoporów materiału wyznaczona metodą α_s ; V_{mi} - objętość mikroporów materiału wyznaczona metodą α_s ; S_{zew} - zewnętrzna powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą α_s ; w_{me} - wymiar mezoporów dla maksimum funkcji rozkładu (w przedziale mezoporów) wyznaczonej metodą KJS; Udział mezoporowatości - stosunek objętości mezoporów V_{me} do całkowitej objętości porów V_t , wyrażony w %

Jak wynika z tabeli 1, badane adsorbenty charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą S_{BET} , wynoszącą $650 \text{ m}^2/\text{g}$ dla węgla C-KS oraz $760 \text{ m}^2/\text{g}$ dla węgla C-KC. Również całkowita objętość porów V_t przyjmuje wysokie wartości: $0,59 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla węgla C-KC oraz $0,89 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla węgla C-KS. Jeśli chodzi o objętość mikroporów - V_{mi} przyjmuje wartości: $0,15$ do $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ odpowiednio dla węgla C-KS i C-KC. Przekłada się to oczywiście na mezoporowatość wyrażaną w procentach, która oddaje udział mezoporowatości w całkowitej porowatości badanych węgli. Jest ona większa dla węgla C-KS i wynosi 83% , a mniejsza dla węgla C-KC i wynosi 71% . Oznacza to, że rzeczywiście badane węgle są mezoporowate ze znaczną przewagą mezoporowatości nad mikroporowatością. Wymiar mezoporów dla maksimum funkcji rozkładu w przedziale mezoporów wynosi 6 nm dla węgla C-KC oraz $8,7 \text{ nm}$ dla węgla C-KS.

Kinetyka procesu adsorpcji czerwieni kwasowej 114 oraz fuksyny zasadowej na badanych mezoporowatych węglach (C-KS oraz C-KC) została przedstawiona na rysunku 3.



Rys. 3. Kinetyka adsorpcji czerwieni kwasowej 114 oraz fuksyny zasadowej na mezoporowatych węglach C-KS oraz C-KC

Fig. 3. Adsorption kinetics of acid red 114 and basic fuchsin on mesoporous carbons C-KS and C-KC

Równowaga adsorpcyjna ustaliła się dla wszystkich badanych przypadków po 8 h , tzn. dla C-KS oraz C-KC (czerwień kwasowa 114 i fuksyna zasadowa).

W celu bardziej precyzyjnego opisu kinetyki adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe zgodnie z danymi literaturowymi [42-44] wykorzystano równania pseudo I - rzędu (ang. pseudo-first order, PFO) i pseudo II - rzędu (ang. pseudo-second order, PSO).

Reakcja pseudo I - rzędu opisana jest za pomocą równania (w formie różniczkowej):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$

po scałkowaniu otrzymuje się postać liniową:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

Dla reakcji pseudo II - rzędu równanie ma postać (w formie różniczkowej):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Po przekształceniu do postaci prostoliniowej otrzymuje się:

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

gdzie: k_1, k_2 - stałe szybkości reakcji, h^{-1} ; $g \text{ mg}^{-1} h^{-1}$; t - czas, h ; q_e - wartość adsorpcji po ustaleniu się równowagi, mg/g_{ads} ; q_t - wartość adsorpcji w danym czasie t , mg/g_{ads} .

Aby obliczyć, które równanie kinetyczne opisuje badany proces adsorpcji, należy podstawić dane doświadczalne do równań (4) i (6).

Stałe szybkości reakcji można również wyznaczyć metodą regresji liniowej, wykreślając następujące zależności:

$$\ln(q_e - q_t) = f(t) \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = f(t) \quad (8)$$

W tabeli 2 zestawiono stałe szybkości reakcji dla reakcji pseudo I - rzędu oraz pseudo II - rzędu, a także współczynniki korelacji R^2 .

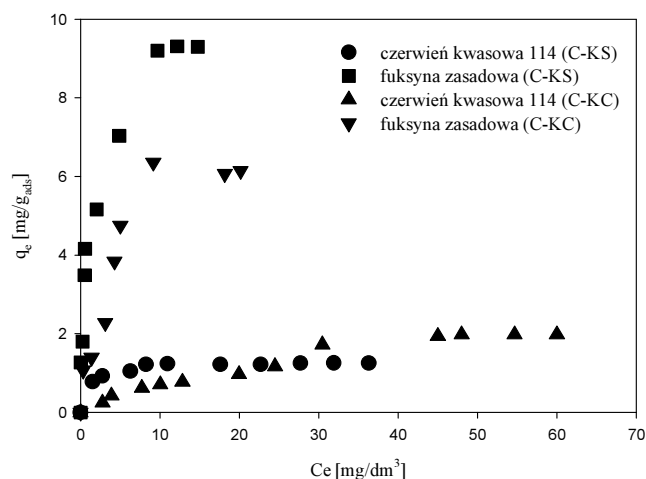
Tabela 2. Stałe szybkości równań pseudo I - rzędu i pseudo II - rzędu opisujące adsorpcję czerwieni kwasowej 114 oraz fuksyny zasadowej na mezoporowatych węglach

Table 2. Pseudo first- and pseudo second-order rate constants for adsorption of acid red 114 and basic fuchsin on mesoporous carbons

Adsorbent	Adsorbat	q_e mg/g_{ads}	pseudo I - rzędu		pseudo II - rzędu	
			k_1 h^{-1}	R^2	k_2 $g \text{ mg}^{-1} h^{-1}$	R^2
C-KS	czerwień kwasowa	2,011	0,282	0,872	2,310	0,992
	fuksyna zasadowa	11,212	0,246	0,853	0,620	0,926
C-KC	czerwień kwasowa	1,758	0,643	0,927	2,395	0,998
	fuksyna zasadowa	6,820	0,255	0,821	0,371	0,706

Analizując dane przedstawione w tabeli 2, stwierdzamy, że proces adsorpcji czerwieni kwasowej 114 na węglu C-KS zachodzi jako reakcja pseudo II - rzędu ze stałą szybkości równą $2,310 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($R^2 = 0,992$). Podobne wyniki dla czerwieni kwasowej otrzymano w pracy [13]. Proces adsorpcji fuksyny zasadowej na węglu C-KS można opisać jako reakcję pseudo II - rzędu ze stałą szybkości równą $0,620 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($R^2 = 0,926$). Adsorpcja czerwieni kwasowej 114 na węglu C-KC przebiega jako reakcja pseudo II - rzędu ze stałą szybkości równą $2,395 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($R^2 = 0,998$). Adsorpcja fuksyny zasadowej na węglu C-KC przebiega jako reakcja pseudo I - rzędu ze stałą szybkości równą $0,255 \text{ h}^{-1}$ ($R^2 = 0,821$). Na obecnym etapie pracy brak jest danych, które pozwalałyby wyjaśnić, dlaczego proces adsorpcji badanych barwników na węglu C-KC opisany jest przez różne równania kinetyczne. Zaobserwowano, że im mniejsza wartość stałej szybkości reakcji, tym większa wartość q_e wyznaczona eksperymentalnie.

Na rysunku 4 przedstawiono izotermę adsorpcji badanych barwników na mezoporowatych węglach otrzymane w temperaturze 25°C .



Rys. 4. Izotermę adsorpcji czerwieni kwasowej 114 oraz fuksyny zasadowej na mezoporowatych węglach

Fig. 4. Adsorption isotherms of acid red 114 and basic fuchsin on mesoporous carbons

W celu bardziej precyzyjnej analizy uzyskanych izoterm wykorzystano dwa powszechnie stosowane modele izoterm adsorpcji: Langmuira oraz Freundlicha [40, 45].

Izoterma Langmuira opisana jest wzorem:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (9)$$

a w postaci liniowej można ją zapisać jako:

$$\frac{c_e}{q} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K} \quad (10)$$

gdzie: C_e - stężenie równowagowe wodnego roztworu barwnika, mg/dm^3 ; q - ilość substancji zaadsorbowanej przez jednostkową masę adsorbentu, $\text{mg}/\text{g}_{\text{ads}}$; q_m - maksymalna pojemność adsorpcyjna, $\text{mg}/\text{g}_{\text{ads}}$; K - stała równowagi adsorpcji, dm^3/mg .

W celu sprawdzenia słuszności dopasowania modelu Langmuira do otrzymanej izotermy adsorpcji należy sporządzić wykres zależności $C_e/q = f(C_e)$. Jeżeli nasze dane doświadczalne spełniają równanie Langmuira, to otrzymujemy linię prostą o nachyleniu równym $1/q_m$ oraz przesunięciu $1/q_m K$ (dla $x = 0$).

Do opisu zjawiska adsorpcji substancji z roztworów na stałym adsorbencie najczęściej stosuje się empiryczne równanie izotermy Freundlicha:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

gdzie K_F , n - stałe izotermy Freundlicha, opisujące odpowiednio względną intensywność, a także zdolność do adsorpcji.

W praktyce wykorzystuje się logarytmiczną postać równania:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

Jeżeli dane doświadczalne spełniają równanie izotermy Freundlicha, to graficznym obrazem zależności $\log q = f(\log C_e)$ jest linia prosta. Współczynnik kierunkowej prostej równa się $1/n$, a punkt przecięcia prostej z osią rzędnych wyznacza wartość $\log K_F$.

Tabela 3. Parametry równań Langmuira oraz Freundlicha oraz współczynniki korelacji R^2 opisujące adsorpcję czerwieni kwasowej 114 oraz fuksyny zasadowej na mezoporowatych węglach

Table 3. The Langmuir and Freundlich isotherm equation parameters and correlation coefficients R^2 for adsorption of acid red 114 and basic fuchsin on mesoporous carbons

Adsorbent	Adsorbat	Izoterma Langmuira			Izoterma Freundlicha		
		q_m $\text{mg}/\text{g}_{\text{ads}}$	K dm^3/mg	R^2	$1/n$	K_F	R^2
C-KS	czerwień	1,289	1,066	0,999	0,140	0,806	0,838
	fuksyna	10,661	0,579	0,974	0,349	3,988	0,960
C-KC	czerwień	3,251	0,028	0,912	0,656	0,151	0,953
	fuksyna	7,690	0,231	0,939	0,499	1,600	0,899

Analizując dane zestawione w tabeli, obserwujemy, że adsorpcja czerwieni kwasowej 114 na mezoporowatym węglu C-KS zachodziła zgodnie z modelem izotermy Langmuira ($R^2 = 0,999$), natomiast w przypadku węgla C-KC zachodziła zgodnie z modelem Freundlicha ($R^2 = 0,953$). Adsorpcja fuksyny na obu węglach

C-KS oraz C-KC zachodziła zgodnie z modelem Langmuira, współczynniki korelacji odpowiednio wynosiły $R^2 = 0,974$ oraz $R^2 = 0,939$. W równaniu izotermy Langmuira wartości parametru q_m (maksymalnej pojemności adsorpcyjnej) są wyższe dla węgla C-KS i C-KC w procesie adsorpcji fuksyny z roztworu w porównaniu z adsorpcją czerwieni. Potwierdza to większą efektywność badanych adsorbentów w procesie adsorpcji fuksyny z roztworu. W równaniu izotermy adsorpcji Freundlicha współczynnik n jest zależny od siły adsorpcji, a współczynnik K_F związany jest z pojemnością adsorpcyjną. Małe wartości tych parametrów są przyczyną słabego powiązania barwnika z węglem.

Znając stałą równowagi adsorpcji K z izotermy Langmuira, możliwe jest wyznaczenie entalpii swobodnej, która opisywana jest następującym wzorem [11, 24, 25]:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (13)$$

gdzie: ΔG - entalpia swobodna; R - stała gazowa, J/mol·K; T - temperatura, K; K - stała wyrażona w dm³/mol.

Wyznaczone wartości ΔG dla badanych barwników przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości entalpii swobodnej dla badanych adsorbatów

Table 4. Values of free enthalpy for the studied adsorbates

Material węglowy	Barwnik	ΔG kJ/mol
C-KS	czerwień	-33,93
	fuksyna	-30,19
C-KC	czerwień	-24,96
	fuksyna	-27,91

Otrzymane wartości zmian entalpii swobodnej ($\Delta G < 0$) dla badanych barwników mają znak ujemny, co świadczy o tym, że procesy adsorpcji nastąpiły samorzutnie.

Podsumowanie

W badaniach adsorpcyjnych wykorzystano otrzymane metodą miękkiego odwzorowania w środowisku kwasu cytrynowego i kwasu solnego mezoporowate węgle charakteryzujące się dużą powierzchnią właściwą S_{BET} , wynoszącą 650 m²/g dla węgla C-KS oraz 760 m²/g dla węgla C-KC. Adsorbenty te miały również duże objętości porów V_t : 0,59 cm³/g dla węgla C-KC oraz 0,89 cm³/g dla węgla C-KS ze znacznym udziałem mezoporów wynoszącym ponad 70%. Wymiar tych mezoporów wynosił 6÷8,7 nm.

Na podstawie przeprowadzonych badań adsorpcyjnych można sformułować następujące wnioski: równowaga adsorpcyjna dla wszystkich badanych układów

barwnik - mezoporowaty materiał węglowy została osiągnięta po 8 godzinach. Kinetykę adsorpcji fuksyny zasadowej oraz czerwieni kwasowej na badanych mezoporowatych węglach można opisać równaniem pseudo II - rzędu. Wyjątek stanowi adsorpcja fuksyny na węglu C-KC, która przebiega zgodnie z reakcją pseudo I - rzędu.

Zdolność adsorpcyjna badanych mezoporowatych materiałów węglowych jest znacznie większa w stosunku do fuksyny niż czerwieni kwasowej 114. Na przykład w przypadku adsorbentu C-KS wartości q_m dla czerwieni kwasowej 114 wynoszą 1,289 mg/g_{ads} (obliczona z izotermy Langmuira) oraz 1,258 mg/g_{ads} (wyznaczona z izotermy doświadczałnej, rys. 4), a dla fuksyny zasadowej wartości q_m wynoszą odpowiednio 9,308 oraz 10,661 mg/g_{ads}.

Proces adsorpcji fuksyny na obu badanych węglach oraz adsorpcji czerwieni kwasowej na węglu C-KC zachodził zgodnie z modelem adsorpcji opisanym przez Langmuira. Natomiast adsorpcję czerwieni kwasowej na węglu C-KC opisuje model adsorpcji Freundlicha.

Na podstawie stałej K z równania Langmuira obliczono wartość entalpii swobodnej ΔG . Otrzymane wartości zmieniają się w granicach od -25 do -34 kJ/mol.

Podziękowania

Autorki dziękują Panu Profesorowi Jerzemu Chomie za wykonanie obliczeń parametrów struktury porowatej badanych mezoporowatych materiałów węglowych. Pracę sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST5/00246 oraz ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jako projekt badawczy BS 612 490.

Literatura

- [1] Choma J., Czubaszek M., Jaroniec M., Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na węglach aktywnych, *Ochr. Środ.* 2015, 37, 3, 3-14.
- [2] Strek L., Górka J., Jaroniec M., Polymer-templated mesoporous carbons with nickel nanoparticles, *Colloids & Surfaces* 2010, 362, 20-27.
- [3] Choma J., Kloske M., Zawislak A., Jaroniec M., Synteza i właściwości mezoporowatych węgli otrzymanych z żywic fenolowych w obecności polimerów blokowych, *Ochr. Środ.* 2007, 29, 1, 3-9.
- [4] Choma J., Żubrowska A., Górka J., Jaroniec M., Adsorption properties of phenolic resin-based mesoporous carbons obtained by using mixed templates of Pluronic F127 and Brij 58 or Brij 78 polymers, *Adsorption* 2010, 16, 4, 377-383.
- [5] Choma J., Jedynek K., Fahrenholz W., Ludwinowicz W., Jaroniec M., Microporosity development in phenolic resin-based mesoporous carbons for enhancing CO₂ adsorption at ambient conditions, *Appl. Surf. Sci.* 2014, 289, 592-600.
- [6] Jedynek K., Wideł D., Surga W., Józwiak M.A., Synteza i badanie właściwości adsorpcyjnych mezoporowatych kompozytów węglowo-platynowych, *Inż. i Ochr. Środ.* 2013, 16, 2, 179-192.
- [7] Li J., Gu J., Li H., Liang Y., Hao Y., Sun X., Wang L., Synthesis of highly ordered Fe-containing mesoporous carbon materials using soft templating route, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010, 128, 144-149.
- [8] Choma J., Jaroniec M., Zawislak A., Mezoporowate węgle: synteza i właściwości, *Wiad. Chem.* 2008, 61, 373-402.

- [9] Nowak I., Ziółek M., *Uporządkowane materiały mezoporowate*, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 2001.
- [10] An S.Y., Min S.K., Cha I.H., Choi Y.L., Cho Y.S., Kim C.H., Lee Y.C., Decolorization of triphenylmethane and azo dyes by *Citrobacter* sp., *Biotech. Lett.* 2002, 24, 1037-1040.
- [11] Gupta V.K., Mittal A., Gajbe V., Mittal J., Adsorption of basic fuchsin using waste materials-bottom ash and deoiled soya - as adsorbents, *J. Coll. Interf. Sci.* 2008, 319, 30-39.
- [12] Asfour H.M., Fadali O.A., Nassar M.M., El-Feundi M.S., Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1985, 35, 21-27.
- [13] Thinakaran N., Pannerselvam P., Baskaralingam P., Elango D., Sivanesan S., Equilibrium and kinetic studies on the removal of acid red 114 from aqueous solutions using activated carbon prepared from seed shells, *J. Hazard. Mater.* 2008, 158, 142-150.
- [14] Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., Tabrizi N.S., Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull, *J. Hazard. Mater.* 2006, 135, 171-179.
- [15] Kyzioł-Komosińska J., Rosik-Dulewska C., Dzieńszewska A., Pająk M., Compost as biosorbent for removal of acid dyes from the wastewater generated by the textile industry, *Archiv. Environ. Protect.* 2011, 37, 3-14.
- [16] Sahadevan R., Mahendradas D.K., Shanmugasundaram V., Shanmugam K., Velan M., Sorption kinetics and equilibrium analysis for the removal of Reactive Red 2 and Reactive Blue 81 dyes from synthetic effluents using dried soya bean meal, *Inter. J. Chem. React. Eng.* 2009, 7.
- [17] Wong Y., Yu J., Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes, *Water Research* 1999, 33, 3512-3520.
- [18] Malik P.K., Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes Pigments* 2003, 56, 239-249.
- [19] Calvete T., Lima E.C., Cardoso N.F., Dias S.L.P., Pavan F.A., Application of adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution - kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 2009, 155, 627-636.
- [20] Rajamohan N., Rajasimman M., Rajeshkannan R., Sivaprakash B., Kinetic modeling and isotherm studies on a batch removal of acid red 114 by an activated plant biomass, *J. Sci. Technol.* 2013, 8, 778-792.
- [21] Hameed B.H., Krishni R.R., Sata S.A., Hameed B.H., Krishni R.R., Sata S.A., A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 2009, 162, 305-311.
- [22] Oyelude E.O., Owusu U.R., Removal of basic blue - 9 dye from water by *Eugenia jambolana* seeds and *Citrullus lanatus* peels, *J. Appl. Sci. Environ. Santation* 2014, 6, 3827-3832.
- [23] Hameed B.H., Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 2009, 162, 344-350.
- [24] Oyelude E.O., Frimpong F., Dawson D., Studies on the removal of basic fuchsin dye from aqueous solution by HCl treated malted sorghum mash, *J. Mater. Environ. Sci.* 2015, 6, 4, 1126-1136.
- [25] Huang L., Kohy J., Wang W., Zhang Ch., Niu S., Gao B., Study on Fe(III) and Mn(II) modified activated carbons derived from *Zizania latifolia* to removal basic fuchsin, *Desalination* 2012, 286, 268-276.
- [26] Zargar B., Parham H., Hatamie A., Modified iron oxide nanoparticles as solid phase extractor for spectrophotometric determination and separation of basic fuchsin, *Talanta* 2009, 77, 1328-1331.
- [27] Yang N., Zhu S., Zhang D., Xu S., Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal, *Mater. Lett.* 2008, 62, 4-5, 645-647.
- [28] Chang Y.C., Chen D.H., Adsorption kinetics and thermodynamics of acid dyes on a carboxymethylated chitosan-conjugated magnetic nano-adsorbent, *Macromol. Biosci.* 2005, 5, 254-261.
- [29] Liao M.H., Wu K.Y., Chen D.H., Fast removal of basic dyes by a novel magnetic nano-adsorbent, *Chem. Lett.* 2003, 6, 488-492.

- [30] Choma J., Jedynek K., Marszewski M., Jaroniec M., Organic acid-assisted soft-templating synthesis of ordered mesoporous carbons, *Adsorption* 2013, 19, 563-569.
- [31] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309-319.
- [32] Geegg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, New York 1982.
- [33] Jaroniec M., Kaneko K., Physicochemical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots, *Langmuir* 1997, 13, 6589-6596.
- [34] Choma J., Jaroniec M., Nowe metody opisu struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych, *Ochr. Środ.* 1999, 21, 3, 13-17.
- [35] Kruk M., Jaroniec M., Gadkaree K.P., Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons, *J. Col. Inter. Sci.* 1997, 192, 250-256.
- [36] Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373-380.
- [37] Kruk M., Jaroniec M., Sayari A., Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements, *Langmuir* 1997, 13, 6267-6273.
- [38] Choy K.H.K., McKay G., Porter F.J., Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, *Resources, Conservation and Recycling* 1999, 27, 57-71.
- [39] Patil S., Patil J., Pate N., Comparative study of kinetics of removal of fuchsin basic from aqueous solutions using biosorbents, *J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.* 2015, 4, 8-20.
- [40] Kuśmierk K., Świątkowski A., Kamiński W., Adsorpcja 4-chlorofenolu z roztworów wodnych na mieszanych adsorbentach: węgiel aktywny - nanorurki węglowe, *Inż. i Ochr. Środ.* 2015, 18, 3, 373-383.
- [41] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Mascou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603-619.
- [42] Ho Y.S., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics* 2004, 59, 171-177.
- [43] Rudziński W., Płaziński W., Adsorption kinetics at solid /solution interfaces. The meaning of the pseudo-first - and pseudo-second-order equations, *Wiad. Chem.* 2011, 65, 11-12.
- [44] Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Proc. Biochem.* 1999, 34, 451-465.
- [45] Dudziak M., Werle S., Sorpcja fenolu z roztworów wodnych na konwencjonalnych i niekonwencjonalnych sorbentach, *Inż. i Ochr. Środ.* 2015, 18, 1, 67-81.

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie kinetyki adsorpcji oraz wyznaczenie izoterm adsorpcji czerwieni kwasowej 114 i fuksyny zasadowej z roztworów wodnych na zsyntezowanych metodą miękkiego odwzorowania mezoporowatych materiałach węglowych C-KS oraz C-KC. W trzech przypadkach kinetyka adsorpcji przebiegała zgodnie z modelem pseudo II - rzędu: C-KC (czerwień kwasowa 114) oraz C-KS (czerwień kwasowa 114 i fuksyna zasadowa), w jednym zgodnie z modelem pseudo I - rzędu: C-KC (fuksyna zasadowa). Równowaga adsorpcyjna ustaliła się we wszystkich badanych przypadkach po 8 h. Adsorpcja w warunkach równowagowych została opisana za pomocą równań Langmuira i Freundlicha. W trzech przypadkach adsorpcja barwników zachodziła zgodnie z modelem Langmuira, w jednym opisana została przez równanie Freundlicha - C-KC (czerwień kwasowa 114).

Słowa kluczowe: czerwień kwasowa 114, fuksyna zasadowa, adsorpcja, mezoporowate materiały węglowe