

# TERMODYNAMIKA ADSORPCE $Pb^{2+}$ IONTŮ A FENOLU NA UHELNÝCH SORBENTECH

**Petra Veselá<sup>1</sup>, Boleslav Taraba**

<sup>1</sup>*Katedra chemie, PřF, OSU, 30. dubna 22, Ostrava, 701 03, +420 777 295 727, petrabulavova@seznam.cz*

## Abstrakt

Předkládaný příspěvek se zabývá termodynamickou analýzou adsorpce  $Pb^{2+}$  iontů a fenolu z vodných roztoků na dvou typech přírodního uhlí – oxidačně alterovaném černém uhlí (A), hnědém uhlí (H), a na vzorku aktivního uhlí (HS). Hlavním cílem bylo, na základě měření adsorpčních izoterem, vyčíslit termodynamické parametry adsorpce jako změnu Gibbsovy energie ( $\Delta G$ ), změnu entalpie ( $\Delta H$ ) a změnu entropie ( $\Delta S$ ).  $\Delta G$  byla vypočtena na základě vztahu mezi  $\Delta G$  a termodynamickou rovnovážnou konstantou  $K$  (vyčíslena různými způsoby),  $\Delta H$  a  $\Delta S$  byly zjištěny pomocí van't Hoffovy závislosti. Kromě  $\Delta H$  bylo navíc spočítáno i izosterické teplo ( $\Delta H_{izo}$ ) a tyto hodnoty tepel byly pak porovnány s hodnotami měřenými kalorimetricky. Celkově lze prohlásit, že sorpce  $Pb^{2+}$  iontů i fenolu je termodynamicky výhodný, samovolný a exotermní proces. Bylo ovšem zjištěno, že hodnoty entalpií vypočítaných na základě adsorpčních měření se nemusí shodovat s údaji z kalorimetrických měření.

**Klíčová slova:** entalpie; entropie; Gibbsova energie; izosterické teplo; termodynamika adsorpce

## Úvod

Termodynamická (TD) analýza adsorpčního procesu slouží k získání informací o spontánnosti, změnách v uspořádání či tepelném zabarvení. Mezi základní TD parametry řadíme změnu Gibbsovy energie  $\Delta G$  ( $J mol^{-1}$ ), změnu entalpie  $\Delta H$  ( $J mol^{-1}$ ) a změnu entropie  $\Delta S$  ( $J mol^{-1}K^{-1}$ ). Pro jejich zjištění lze vycházet ze dvou základních vztahů:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (2)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ ),  $K$  je TD rovnovážná konstanta,  $T$  je teplota (K). Kombinací těchto dvou rovnic dostáváme van't Hoffovu rovnici, která vyjadřuje závislost termodynamické rovnovážné konstanty na teplotě:

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT, \quad (3)$$

kdy vynesem dat v souřadném systému  $\ln K$  versus  $1/T$ , za předpokladu, že se  $\Delta S$  a  $\Delta H$  s teplotou nemění, dostáváme přímku, ze které lze ze směrnice vyhodnotit  $\Delta H$  a z úseku  $\Delta S$ . Tento způsob vyhodnocení používá většina autorů pro TD analýzu adsorpce iontů těžkých kovů či fenolu i jiných organických látek [1,2,3], základní odlišností je ale způsob vyhodnocení  $K$ . Za rovnovážnou konstantu lze považovat hodnotu Langmuirovy konstanty  $K_L$  ( $l mmol^{-1}$ ) [1], nebo hodnotu Redlich-Petersonovy konstanty  $K_{RP}$  ( $l g^{-1}$ ) [4], někteří autoři vyčíslují  $K$  jako poměr  $a_r/c_r$  [2], či jako  $c_a/c_r$  [3]. Další čtyři vyhodnocení, jak shrnuje tab. 1, využívají extrapolaci.

**Tabulka 1.** Extrapolační vyhodnocení rovnovážné konstanty  $K$

Č.	Souřadný systém	Extrapolace na	Zdroj
5.	$\ln(a_r/c_r)$ versus $c_r$	$c_r = 0$	[5]
6.	$\ln(a_r/c_r)$ versus $a_r$		
7.	$\ln[(c_0 - c_r)/c_r]$ versus $a_r$	$a_r = 0$	[6]
8.	$\ln[(a_r/a_m)/(c_r/c_{std})]$ versus $a_r$		

( $a_r$  je rovnovážné naadsorbované množství ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $c_r$  je rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku ( $\text{mmol l}^{-1}$ ),  $c_a$  je rovnovážná koncentrace adsorptivu – adsorbovaného adsorbátu ( $\text{mmol l}^{-1}$ ),  $c_0$  je výchozí koncentrace adsorbátu v roztoku ( $\text{mmol l}^{-1}$ ),  $a_m$  je monovrstvá adsorpční kapacita ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $c_{std}$  odpovídá koncentraci adsorbátu rovné 1 M; rovnovážná konstanta se získá po odlogaritmování extrapolované hodnoty).

Někteří autoři v rámci TD analýzy vyhodnocují i změnu izosterického tepla  $\Delta H_{izo}$  dle rovnice [4], jež je analogická Clausius-Clapeyronově rovnici:

$$d(\ln c_r)/dT = -\Delta H_{izo}/RT^2. \quad (4)$$

## Materiál a metody

Pro experimentální práci byly použity 2 vzorky přírodního uhlí – oxidačně alterované uhlí (A) a hnědé uhlí (H) a dále vzorek aktivního uhlí (HS). Všechny vzorky byly před experimenty opakovaně vyluhovány vodou, sušeny 2 hod. při 105 °C a prosety na zrnitostní frakci 0,06 – 0,25 mm.

Rovnovážná adsorpční sledování byla uskutečněna pro  $\text{Pb}^{2+}$  ionty a fenol na vzorcích A, H a HS vsádkovým („batch“) způsobem ve vodní lázni v koncentračním rozsahu 0,5 – 15  $\text{mmol l}^{-1}$  pro  $\text{Pb}^{2+}$  ionty (zdroj  $\text{Pb}^{2+}$  iontů byl  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) a v rozsahu 0,5 – 150  $\text{mmol l}^{-1}$  pro fenol. Do vytemperované Erlenmayerovy baňky (30 °C, 60 °C nebo 80 °C) s 50 ml roztoku bylo přidáno 0,5 g sorbentu. Roztoky byly ponechány v kontaktu s adsorbentem po dobu nutnou pro ustanovení rovnovážných podmínek (doba zvolena dle kinetiky adsorpce;  $\text{Pb}^{2+}$  a A, H, HS jako 16, 12, resp. 3 hod. a pro fenol a A, H, HS jako 1 den, 9 hod., resp. 30 min.). Po filtraci, popř. centrifugaci byly  $\text{Pb}^{2+}$  ionty před a po adsorpci (kvůli spočítání  $a_r$ ) stanoveny pomocí AAS/AES-ICP, fenol byl stanovován spektrofotometricky ve VIS oblasti (při 500 nm, základem je reakce s 4-aminoantipyrinem).

TD analýza se skládala z určení termodynamické rovnovážné konstanty  $K$  (spočítána podle bodů 1. a 5. - 8. - viz úvod). Na základě vyhodnocené  $K$  byly s použitím rovnic (1) - (3) spočítány TD parametry ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  a  $\Delta S$ ). Z experimentálních dat bylo vyhodnoceno i izosterické teplo  $\Delta H_{izo}$  dle rovnice (4) v souřadném systému  $\ln c_r$  vs.  $1/T$  (vždy pro konstantní naadsorbované množství).

## Výsledky a diskuse

Pro TD analýzu dat byly zvoleny všechny 4 extrapoláčnické metody a pro srovnání i vyhodnocení s použitím  $K_L$ . Využití hodnot  $K_L$  pro následné zjištění TD parametrů se ukázalo nevhodné jednak z důvodů jejich vysoké směrodatné odchylky, existence jednotky, tak i z důvodu nelineární závislosti v souřadnicích  $\ln K_L$  versus  $1/T$ . I extrapoláčnická metoda se vztažením na nulové  $c_r$  dává většinou dosti odlišné výsledky parametrů  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  i  $\Delta S$  oproti ostatním extrapoláčnickým metodám a z důvodu pravděpodobné chyby v literárním zdroji nebudou tyto výsledky také dále diskutovány. Naopak jako velice vhodné se jeví extrapoláčnické metody (6. - 8.), které získávají hodnotu konstanty extrapolací na nulové  $a_r$ , tedy na jakési ideální podmínky.

Ostatní způsoby zjištění  $K$  (viz úvod) nejsou příliš vhodné, a to z následujících důvodů:  $K_{RP}$  má jednotku ( $\text{l g}^{-1}$ );  $K = a_r/c_r$  - má opět jednotku ( $\text{l g}^{-1}$ ), ale navíc nikdo z autorů neuvádí, který poměr  $a_r/c_r$  má být použit, když těchto poměrů lze získat právě tolik, kolik adsorpčních bodů je naměřeno (poměr není konstantní pro celý rozsah izotermy);  $K = c_a/c_r$  - takto vyčíslená konstanta na rozdíl od předchozí jednotku nemá, autoři však opět neuvádějí, který poměr se má použít, popř. ve výsledcích uvádějí TD parametry pro jednotlivé  $c_r$ , což je ale nelogické.

$\Delta G$  pro adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů vykazovala vždy záporné hodnoty, což souvisí se samovolným a termodynamicky výhodným procesem. Pro vzorky A a H se s rostoucí teplotou stává  $\Delta G$  „více

zápornější“, tedy že adsorpce je při vyšších teplotách „více spontánnější“ (výhodnější). Pro vzorek HS byl zjištěn opačný trend, kdy nejvýhodnější adsorpce byla zjištěna při nejnižší teplotě.

Na základě van't Hoffovy závislosti bylo spočítáno, že adsorpce  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na vzorcích A a H je endotermní (viz tab. 2, „Výpočtově  $\Delta H^\circ$ “). Na typ tepelného zabarvení lze předem usuzovat ze závislosti adsorpční kapacity s teplotou. V případě adsorpce na vzorcích A a H však nebyl s teplotou prokázán jednoznačný trend. Na endotermicitu těchto procesů ovšem poukazuje pokles  $\Delta G$  s teplotou. Jinak tomu je u adsorpce na vzorku HS. Proces by měl být dle TD výpočtů exotermní. S tím souhlasí pokles  $a_r$  s teplotou, i vzrůst  $\Delta G$  s teplotou.

Dle změn entropie se dá usuzovat na spontánnost a míru uspořádanosti částic v systému. Hodnoty  $\Delta S$  v rámci různých vyhodnocení (extrapolacemi) pro jeden typ adsorbentu se hodnoty pohybují ve značném rozsahu (např. mezi 87 až 161  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  pro adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na vzorku H). Tento rozdíl pravděpodobně souvisí s tím, že  $\Delta S$  je propojena v rámci vztahu (3) s veličinami  $\Delta H$  a  $K$ . Proto nelze z přesností určit hodnotu  $\Delta S$ .

$\Delta G$  pro adsorpci fenolu byla v některých případech vyčíslena jako kladná hodnota. To by znamenalo, že adsorpce fenolu na vzorcích A a H je nereálný děj. K adsorpci ale reálně dochází, protože  $\Delta G = 0$  není striktní hranice mezi spontánním a nereálným dějem. Změna  $\Delta G$  s teplotou nevykazovala výrazný trend pro žádný vzorek, nelze tedy odhadovat entalpické zabarvení děje.

Z van't Hoffovy závislosti byla pro adsorpce fenolu vyčíslena jako exotermní (viz tab. 2). Toto zabarvení děje může být odhadováno, přestože adsorpční kapacita pro fenol nevykazuje jasný trend s teplotou, ale pokud srovnáme  $a_r$  při 30 °C a 60 °C s  $a_r$  při 80 °C, pozorujeme jeho pokles.

Hodnoty  $\Delta S$  opět vykazují poměrně značné kolísání (např. pro adsorpci fenolu na HS mezi -19 až 32  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Vysvětlení viz vyhodnocení  $\Delta S$  u adsorpce  $\text{Pb}^{2+}$  iontů.

**Tabulka 2.** Srovnání tepel adsorpčního procesu zjištěné kalorimetricky (přímo) nebo z měření adsorpčních izoterm (výpočtově) pro  $\text{Pb}^{2+}$  ionty, fenol

Adsorbát	Vzorek	Průtoková kalorimetrie	Smáčecí kalorimetrie	Výpočtově $\Delta H$	Izosterické teplo $\Delta H_{izo}$
(kJ mol <sup>-1</sup> )					
<b>Pb<sup>2+</sup> ionty</b>	<b>A</b>	- 2,5 ( $\sigma = 0,5$ )	-1,5 ( $\sigma = 1$ )	53 ( $\sigma = 0,7$ )	10 ( $\sigma = 7$ )
	<b>H</b>	- 6,5 ( $\sigma = 1,5$ )	- 7 ( $\sigma = 2$ )	23 ( $\sigma = 0,6$ )	11 ( $\sigma = 3$ )
	<b>HS</b>	- 38 ( $\sigma = 2,0$ )	- 41 ( $\sigma = 5$ )	-46 ( $\sigma = 2,6$ )	-38 ( $\sigma = 11$ )
<b>fenol</b>	<b>A</b>	-10	-8 ( $\sigma = 1$ )	-17 ( $\sigma = 4$ )	-10 ( $\sigma = 5$ )
	<b>H</b>	-15	-14 ( $\sigma = 1,5$ )	-7 ( $\sigma = 3$ )	-5 ( $\sigma = 5$ )
	<b>HS</b>	-	-37**	-19 ( $\sigma = 1$ )	-19 ( $\sigma = 11$ )

\* Směrodatná odchylka u průtokové a smáčecí kalorimetrie byla spočítána z více opakovaných měření,  $\Delta H$  (a jeho  $\sigma$ ) je průměrná hodnota (a chyba) ze 3 extrapoláčnických vyhodnocení (pro  $a_r = 0$ ),  $\Delta H_{izo}$  je uváděno jako průměrná hodnota (směr. odchylka) ze závislosti  $\Delta H_{izo}$  vs.  $a_r$  (hodnoty jsou na  $a_r$  nezávislé, proto mohou být uváděny jako průměr).

\*\* Hodnota představuje průměr z naměřeného poklesu adsorpčního tepla v souvislosti na pokrytí povrchu.

Vypočítané hodnoty  $\Delta H$  i  $\Delta H_{izo}$  jsou v tab. 2 srovnány s přímými kalorimetrickými měřeními. Na základě metod průtokové a smáčecí kalorimetrie byla adsorpce pro všechny adsorpční systémy vyhodnocena jako exotermní proces.

Pro adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na vzorcích A a H se hodnoty tepel z kalorimetrických měření neshodují s vypočítanými hodnotami  $\Delta H$  a  $\Delta H_{izo}$ , kdy „kalorimetrická“ tepla jsou exotermní, ale „výpočtová“ endotermní. Na druhou stranu všechny „druhy“ tepel počítané pro adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na

HS vycházejí okolo  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Proč si tedy hodnoty u aktivního uhlí odpovídají a u přírodních uhlí jsou tak rozdílné? Důvodem může být odlišný mechanismus adsorpce, kdy pro přírodní uhlí jsou na rozdíl od uhlí aktivního pro adsorpci podstatné kyselé funkční skupiny a značnou roli má složení popelovin [6].

V případě adsorpce fenolu jsou sice všechny hodnoty tepel pro daný vzorek záporné (pravděpodobně adsorpce fyzikální), ale v rámci vzorku A se od ostatních hodnot odlišuje  $\Delta H$ , u vzorku H si sobě odpovídají dvojice hodnot „kalorimetrických“ a „výpočtových“, u HS jsou totožné vypočtené hodnoty, ale odlišné je teplo smáčecí kalorimetrie (téměř 2x vyšší).

## Závěr

Lze tedy říci, že adsorpce  $\text{Pb}^{2+}$  i fenolu je na základě kalorimetrických měření exotermní děj, což bylo potvrzeno i výpočtově, kromě adsorpce  $\text{Pb}^{2+}$  na vzorcích A a H. Představa o exotermicitě děje je v podstatě v souladu s experimenty, kdy adsorpční kapacita pro všechny vzorky a adsorbáty vykazovala s rostoucí teplotou nejasný trend, nebo pokles. Proto výsledky v literatuře, které se opírají pouze o vypočtené TD parametry, by měly být pro své ověření konfrontovány s jiným (přímým) zjištěním (např. kalorimetrickým). Na základě změn Gibbsovy energie lze pak označit adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  a fenolu za TD výhodný a samovolný proces. Z hodnot změn entropie však nelze rozhodnout o změnách uspořádání během adsorpčního procesu.

## Literatura

- [1.] LIU, Q-S., et al. *Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers*. Chemical Engineering Journal, 2010, č. 157, s. 348–356.
- [2.] LI, Q., et al. *Kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions*. Applied Surface Science, 2009, č. 255, s. 4298–4303.
- [3.] GUO, S., et al. *Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto the low cost adsorbent – Eupatorium adenophorum spreng*. Process Safety and Environmental Protection, 2009, č. 87, s. 343–351.
- [4.] SRIVASTAVA, V., et al. *Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, č. 272, s. 89–104.
- [5.] ZHAO, G., et al. *Kinetic and thermodynamic study of 1-naphthol adsorption from aqueous solution to sulfonated grapheme nanosheets*. Chemical Engineering Journal, 2011, č. 173, s. 185–190.
- [6.] TARABA, B. et al. *Waste Water – Treatment and Reutilization*. In English; edited by F. S. G. Einschlag. 1 st ed. Rijeka: InTech, 2011. 434 s. ISBN 978-978-953-307-249-4.

## Abstract

Presented contribution concerns with thermodynamic analysis of adsorption processes of Pb(II) ions and phenol from aqueous solutions onto two types of natural coal - oxidative altered bituminous coal (A), subbituminous coal (H), and onto activated carbon. The aim was (on the basis of adsorption isotherm measurements) to calculate thermodynamic parameters of adsorption such as Gibbs energy ( $\Delta G$ ), enthalpy ( $\Delta H$ ), and entropy ( $\Delta S$ ) changes.  $\Delta G$  was calculated following relationship between  $\Delta G$  and thermodynamic equilibrium constant  $K$  ( $K$  computed differently),  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were obtained by using van't Hoff dependence. Beside  $\Delta H$ , isosteric heat of adsorption ( $\Delta H_{izo}$ ) was also calculated and these two “heat values” were compared with values of calorimetric measurements. Generally, it was noticed, that sorption of Pb(II) ions and phenol is thermodynamically feasible and spontaneous process with exothermic character. It was also found out, that enthalpy values calculated on the basis of adsorption measurements can be in contrary with the values from calorimetric measurements.