

# Ravnotežni, kinetički i termodinamički modeli za proces adsorpcije

## ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces pri kojem se molekule iz otopine (ADSORBAT) adsorbiraju na površinu ADSORBENSA.

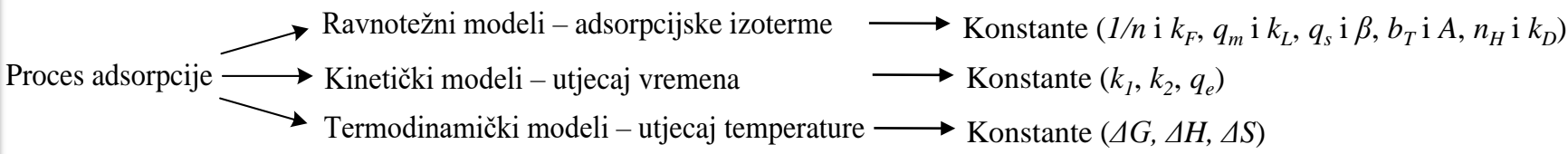
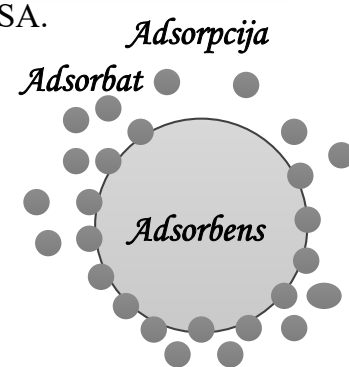
Adsorpcija se može interpretirati kroz 4 koraka:

- I. transport adsorbata kroz otopinu,
- II. difuzija adsorbata preko tekućeg filma koji okružuje česticu adsorbensa,
- III. difuzija adsorbata do pora i kroz pore adsorbensa (međučestična difuzija),
- IV. adsorpcija i desorpcija adsorbata s površine adsorbensa.

Adsorpcijski kapacitet u ravnoteži = količina adsorbata (mol) adsorbirana po g adsorbensa:

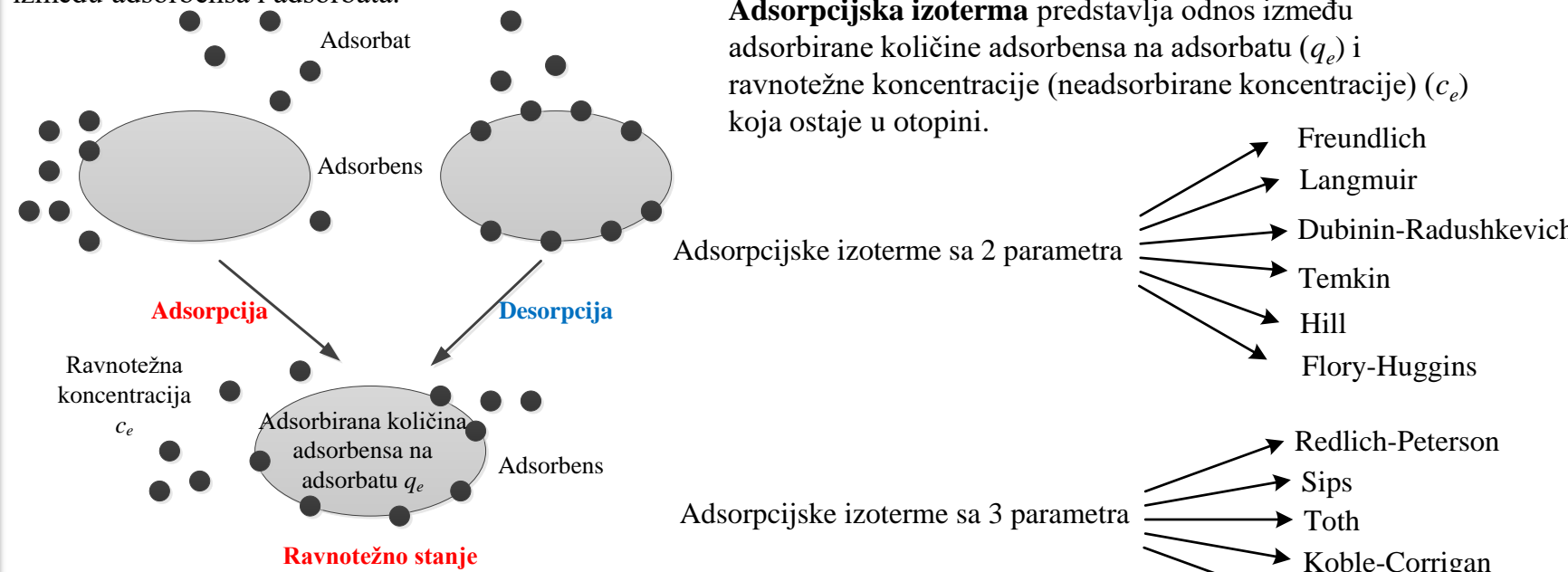
$$q_e = \frac{(c_o - c_e) \cdot V_m}{c_a \cdot V_a}$$

$q_e$  – adsorpcijski kapacitet u ravnoteži (mol/g)  
 $c_o$  – početna koncentracija polifenola u modelnoj otopini (mol/L)  
 $c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u modelnoj otopini (neadsorbirana koncentracija) (mol/L)  
 $V_m$  – volumen modelne otopine (L)  
 $c_a$  – konačna koncentracija adsorbensa u modelnoj otopini (mol/L)  
 $V_a$  – konačni volumen adsorbensa u modelnoj otopini (L)  
 $(c_o - c_e)$  – adsorbirana koncentracija polifenola u modelnoj otopini (mol/L)

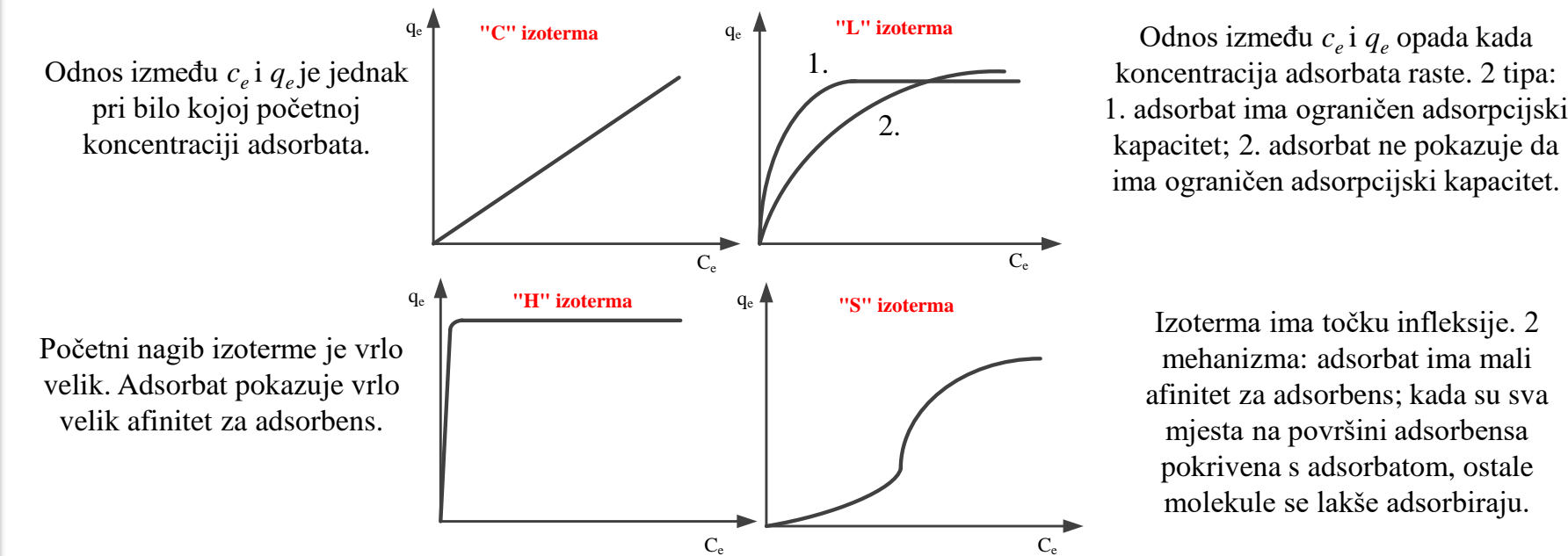


## RAVNOTEŽNI MODELI – ADSORPCIJSKE IZOTERME

Ravnotežna istraživanja se provode u otopini koja se sastoji od adsorbata i adsorbensa pri čemu dolazi do adsorpcije i desorpcije, a nakon određenog vremena uspostavljaju se adsorpcijska ravnoteža. U stanju ravnoteže mogu se odrediti adsorpcijske izoterme, te upotrebom različitih modela i njihovim konstanti, mogu se dobiti informacije o interakcijama između adsorbensa i adsorbata.



### Najčešće izoterme za adsorpciju kruto-tekuće:



### Freundlich-ov model:

$q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mol/g)  
 $k_F$  – konstanta koja ukazuje na adsorpcijski kapacitet (mol/g) (L/mol)<sup>1/n</sup>  
 $1/n$  – ukazuje na heterogenost površine i intenzitet adsorpcije  
 $c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini (mol/L) – neadsorbirana koncentracija

**Konstante:  $1/n$  i  $k_F$**

Dijagram ovisnosti  $\ln(c_e)$  o  $\ln(q_e)$  je pravac sa nagibom pravca koji predstavlja  $1/n$ , te odsječkom na y-osi koji predstavlja  $\ln k_F$ .

### Langmuir-ov model:

$c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini (mol/L)  
 $q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mol/g)  
 $k_L$  – konstanta povezana s slobodnom energijom adsorpcije (L/mol)  
 $q_m$  – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mol/g)

**Konstante:  $q_m$  i  $k_L$**

Dijagram ovisnosti  $c_e$  o  $c_e/q_e$  je pravac sa nagibom pravca koji predstavlja  $1/q_m$ , te odsječkom na y-osi koji predstavlja  $1/q_m k_L$ .

**Reference:**  
 K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm system, Chem. Eng. J. 156 (2010) 2-10.  
 M. L. Soto, A. Moure, H. Domínguez, J. C. Parajó, Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: a review, J. Food Eng. 105 (2011) 1-27.  
 A. Marsal, F. Maldonado, S. Cuadros, M.E. Bautista, A.M. Manich, Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings, Chem. Eng. J. 183 (2012) 21-29.  
 W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, Theoretical models of adsorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review, Adv. Colloid Interface Sci. 152 (2005) 2-13  
 G. Limousian, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, Appl. Geochem. 22 (2007) 249-275.  
 R.L. Tseng, F.C. Wu, R.S. Juang, Characteristics of application of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics, Journal of Taiwan institute of chemical engineers 41 (2010) 661-669.

### Dubinin-Radushkevich-ev model:

Nelinearni oblik:  
 $q_e = q_s (-\beta \varepsilon^2)$

Linearni oblik:  
 $\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2$   
 $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$   
 $\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right)$

$q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mol/g)  
 $q_s$  – teoretski kapacitet zasićenja (mol/g)  
 $\varepsilon$  – Polanyi potencijal (J/mol)  
 $\beta$  – konstanta povezana s adsorpcijskim kapacitetom (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)  
 $E$  – srednja slobodna energija adsorpcije (kJ/mol)  
 $R$  – plinska konstanta (8,314 · 10<sup>-3</sup> kJ/mol K)  
 $T$  – temperatura (K)  
 $c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini (mol/L)

**Konstante:  $q_s$  i  $\beta$**

Dijagram ovisnosti  $\varepsilon^2$  o  $\ln(q_e)$  je pravac sa nagibom pravca koji predstavlja (- $\beta$ ), te odsječkom na y-osi koji predstavlja  $\ln q_s$ .

### Temkin-ov model:

Nelinearni oblik:  
 $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A \cdot c_e)$

Linearni oblik:  
 $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln c_e + \frac{RT}{b_T} \ln A$

$c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini (mol/L)  
 $q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mol/g)  
 $A$  – Temkinova ravnotežna konstanta (L/g)  
 $b_T$  – energija adsorpcije (J/mol)  
 $R$  – plinska konstanta (8.314 J/mol K)  
 $T$  – temperatura (K)

**Konstante:  $b_T$  i  $A$**

Dijagram ovisnosti  $\ln(c_e)$  o  $q_e$  je pravac sa nagibom pravca koji predstavlja  $\frac{RT}{b_T}$ , te odsječkom na y-osi koji predstavlja  $\frac{RT}{b_T} \ln A$ .

### Hill-ov model:

Nelinearni oblik:  
 $q_e = \frac{q_m \cdot c_e^{n_H}}{K_D + c_e^{n_H}}$

Linearni oblik:  
 $\ln \left( \frac{q_e}{q_m - q_e} \right) = n_H \ln c_e - \ln K_D$

$c_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini (mol/L)  
 $q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mol/g)  
 $q_m$  – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mol/g)  
 $n_H$  – Hill-ov kooperativni koeficijent vezanja  
 $K_D$  – Hill-ova konstanta (mol/L)

**Konstante:  $n_H$  i  $K_D$**

Dijagram ovisnosti  $\ln(c_e)$  o  $\ln \left( \frac{q_e}{q_m - q_e} \right)$  je pravac sa nagibom pravca koji predstavlja  $n_H$ , te odsječkom na y-osi koji predstavlja (- $\ln(K_D)$ ).

Freundlich-ov model → Predviđa zasićenje adsorbensa adsorbatom - višeslojna adsorpcija  
 → Predviđa neidealnu, reverznu adsorpciju na heterogenu površinu  
 → Svako mjesto ima svoju energiju vezanja

Langmuir-ov model → Formiranje monosloja na homogenoj površini  
 → Jednak afinitet za sva adsorpcijska mjesta  
 → Nema interakcija između adsorbiranih molekula

Dubinin-Radushkevich-ev model → Za razlikovanje fizikalne od kemijske adsorpcije  
 → Slična Langmuir-ovom modelu  
 → Za adsorpciju sa Gausovom distribucijom energije na heterogenu površinu

Temkin-ov model → Pretpostavlja da će toplina adsorpcije svih molekula u sloju opadati linearno s povećanjem sloja tijekom interakcija

Hill-ov model → Opisuje vezanje različitih vrsta na homogeni supstrat  
 → Pretpostavlja da je adsorpcija kooperativna pojava  
 → Ligand na jednom mjestu na makromolekuli može utjecati na vezanje na ostala mjesta na makromolekuli

Freundlich-ov model →  $k_F$  → Ukazuje na adsorpcijski kapacitet  
 → Vrijednost adsorpcijskog kapaciteta za ravnotežnu koncentraciju od 1 mol/L  
 →  $1/n$  → Faktor heterogenosti  
 → Ukazuje na intenzitet adsorpcije (favoriziranost interakcija)

$0 < 1/n < 1$  favorizirana adsorpcija  
 $1/n = 1$  ireverzibilna adsorpcija  
 $1/n > 1$  nefavorizirana adsorpcija

Langmuir-ov model →  $k_L$  → Povezana s slobodnom energijom ili ukupnom entalpijom adsorpcije  
 → Energijska konstanta povezana s afinitetom za mjesto vezanja  
 → Veća  $k_L$ , stabilniji kompleks  
 →  $q_m$  → Maksimalni teorijski adsorpcijski kapacitet

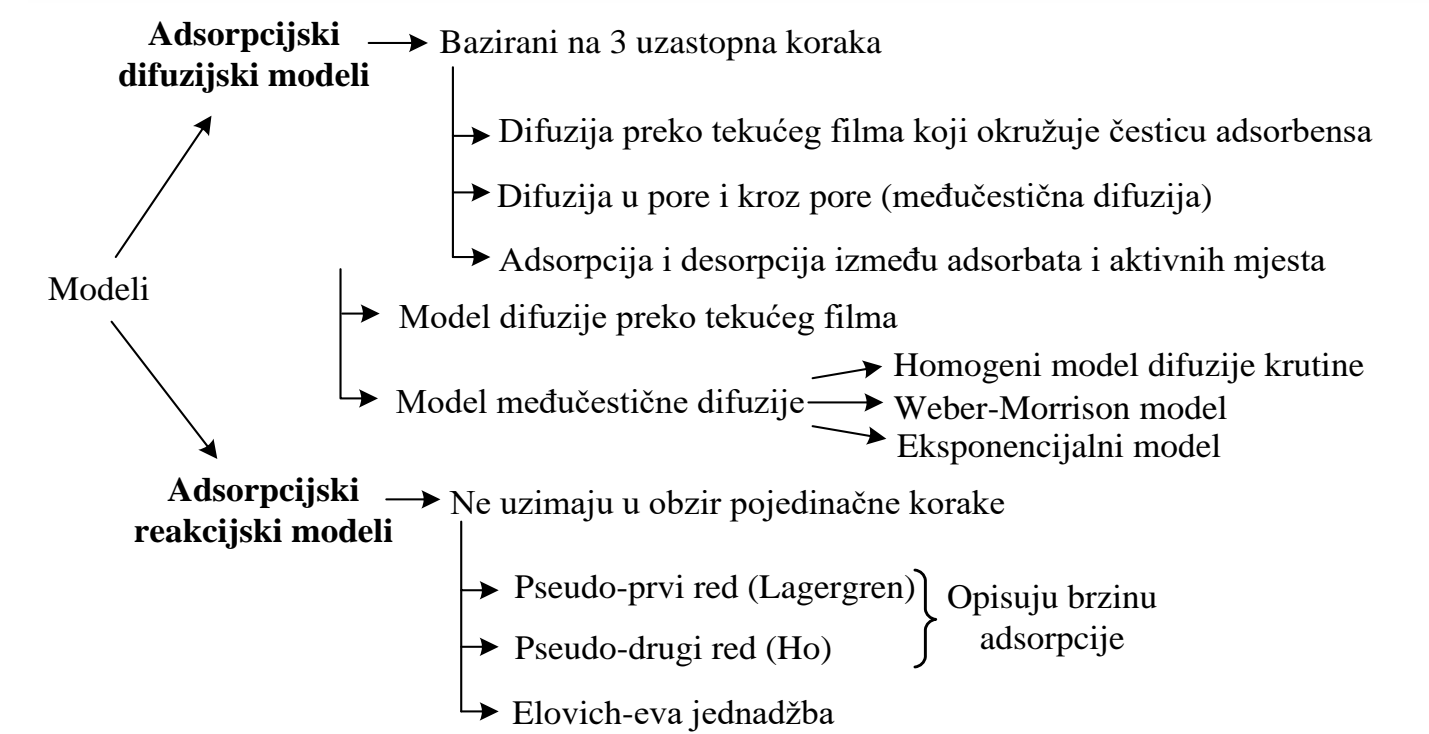
Dubinin-Radushkevich-ev model →  $q_s$  → Teoretski kapacitet zasićenja  
 →  $\beta$  → Konstanta povezana s adsorpcijskim kapacitetom  
 →  $E$  → Srednja slobodna energija adsorpcije  
 →  $E < 8$  kJ/mol fizikalna adsorpcija  
 →  $E = 8-16$  kJ/mol kemijska adsorpcija

Fizikalna – reverzibilna  
 Kemijska – ireverzibilna

Temkin-ov model →  $A$  → Ravnotežna konstanta vezanja povezana s maksimalnom energijom vezanja  
 →  $b_T$  → Toplina adsorpcije

Hill-ov model →  $K_D$  → Hill-ova konstanta  
 →  $n_H$  →  $n_H > 1$  pozitivna kooperacija u vezanju  
 →  $n_H = 1$  nekooperativno hiperboličko vezanje  
 →  $n_H < 1$  negativna kooperacija u vezanju

## KINETIČKI MODELI



**Pseudo-prvi red (Lagergren):**  $q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mol/g)  
 $q_t$  – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mol/g)  
 t – vrijeme (h)  
 $k_1$  – konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (h<sup>-1</sup>)

**Diferencijalni oblik:**  
 $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$

**Linearni oblik:** **Konstante:  $k_1$  i  $q_e$**

Uvjet:  $q_1=0$ ,  $t=0$ ,  $q_t=q_e$  kad je  $t=t$

Dijagram ovisnosti  $t$  o  $\log(q_e - q_t)$  je pravac sa nagibom pravca koji predstavlja  $-\left(\frac{k_1}{2.303}\right)$ , te odsječkom na y-osi koji predstavlja  $\log q_e$ .

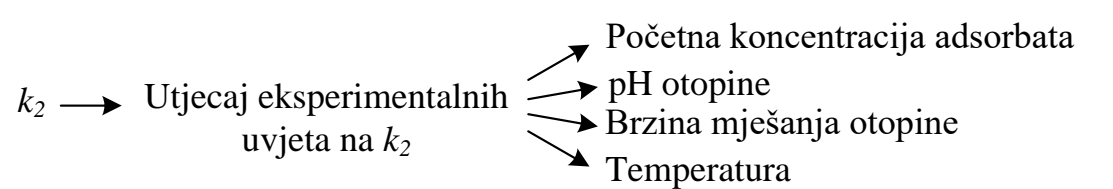
**Pseudo-drugi red (Ho):**  $q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mol/g)  
 $q_t$  – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mol/g)  
 t – vrijeme (h)  
 $k_2$  – ravnotežna konstanta brzine reakcije pseudo-drugog reda (g/mol h)  
 $k_2 q_e^2$  – početna brzina adsorpcije

**Diferencijalni oblik:**  
 $\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$

**Linearni oblik:** **Konstante:  $k_2$  i  $q_e$**

Uvjet:  $q_1=0$ ,  $t=0$ ,  $q_t=q_e$  kad je  $t=t$

Dijagram ovisnosti  $t$  o  $t/q_t$  je pravac sa nagibom pravca koji predstavlja  $\left(\frac{1}{q_e}\right)$ , te odsječkom na y-osi koji predstavlja  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$



## TERMODINAMIČKI MODELI

Adsorpcijska termodinamika →  $\Delta G$  (Promjena slobodne entalpije)  
 →  $\Delta H$  (Promjena entalpije)  
 →  $\Delta S$  (Promjena entropije)

$\Delta G = -RT \ln K_a$   
 $\Delta G$  – promjena slobodne entalpije (J/mol)  
 $R$  – opća plinska konstanta (8,314 J/mol K)  
 $T$  – temperatura (K)  
 $K_a$  – ravnotežna termodinamička konstanta bez jedinice

Za nenabijene adsorbate i razrijeđene otopine nabijenih adsorbata  $k_a$  se može zamijeniti s Langmuirovom konstantom  $k_L$  u jedinicama L/mol:  
 $\Delta G = -RT \ln k_L$

**Povezanost između promjene slobodne entalpije, promjene entropije i promjene entalpije :**

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Van't Hoffov dijagram:  
 $\ln k_L = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$

Dijagram ovisnosti  $1/T$  o  $\ln k_L$  je pravac sa nagibom pravca koji predstavlja  $-\frac{\Delta H}{R}$ , te odsječkom na y-osi koji predstavlja  $\frac{\Delta S}{R}$ .

