Adsorpcija: adsorpcijske izoterme

Becker, Kristin

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:605037

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb







Kristin Becker

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

Adsorpcija: adsorpcijske izoterme

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: Prof. dr. sc. D. Kovačević

Zagreb, 2016.

Predložak za izradu Završnog rada na Kemijskom odsjeku PMF-a *Autor predloška: T. Hrenar, datum zadnje promjene: 2016-05-12*
Ovaj dokument je isključivo vlasništvo Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu i mogu ga koristiti samo studenti i nastavnici Kemijskog odsjeka za izradu Završnog rada. Dokument se ne smije koristiti u druge svrhe ili distribuirati bez pismene suglasnosti Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu. Prije predaje Završnog rada izbrisati ovaj tekst.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	15. kolovoza 2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	7. rujna 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	23. rujna 2016.

Mentor rada: Prof. dr. sc. D. Kovačević Potpis:

Sadržaj

§ Sažetak iv

§ 1. Uvod 1

§ 2. Prikaz odabrane teme 4

2.1. Adsorpcijske izoterme 4

2.1.1. Langumirova izoterma 6

2.1.2. Freundlichova izoterma 8

2.1.3. Ostale semiempirijske izoterme 10

2.2. Adsorpcija u pročišćavanju voda 13

2.2.1. Vrste adsorbensa 15

2.2.2. Primjena adsorpcijskih izotermi 18

§ 3. Literaturna vrela 21

§ Sažetak

Adsorpcija je jedan od važnijih fizikalnih i kemijskih procesa zbog svoje široke primjene u raznim područjima, a ponajviše u industriji i ekologiji. Iz tog razloga poznavanje njenih svojstava i točna i precizna interpretacija dobivenih rezultata je ključna za čovjeka i ekosustav.

Adsorpcijske izoterme su važan dio analize tih podataka. Linearizacijom tih jednadžbi jednostavno i brzo se može pretpostaviti mehanizam nekog procesa. Ukoliko linearizacija ne ispunjava taj zadatak poseže se za drugim metodama kao što je nelinearna regresija. Zbog različitosti u adsorpcijskim procesima postoji mnogo izotermi, a najpopularnije među autorima su Freundlichova i Langmuirova.

Briga o zaštiti okoliša je globalno porasla tijekom godina. Iako je adsorpcija „stara“ tehnika za razdvajanje čestica i dalje je popularna i korištena u svim dijelovima svijeta. To duguje jednostavnosti uporabe, niskoj cijeni, otpornosti na toksine, visokoj učinkovitosti i ekološkoj prihvatljivosti. Njena veoma bitna primjena je u svrhu dobivanja pitke vode koja je još uvijek glavni problem u zemljama trećeg svijeta, a danas i šire.

§ 1. Uvod

Jedna od najvažnijih tema u površinskoj i koloidnoj kemiji je adsorpcija atoma i molekula. Iako adsorpcijski procesi mogu biti složeni, za njihovo razumijevanje najčešće se koristi klasični pristup obrade eksperimentalnih podataka sa semiempirijskim adsorpcijskim izotermama. Osim takvog pristupa, razvijeni su modeli koji razmatraju i druge interakcije između atoma/molekula koji adsorbiraju i međupovršine (npr. elektronske interakcije), ali u ovom radu objasnit će se samo uporaba adsorpcijskih izotermi.

Adsorpcija je proces u kojem se na čvrstu tvar, točnije na međupovršinu čvrsto/tekuće ili čvrsto/plinovito, „nakupljaju“ čestice. Treba ju razlikovati od apsorpcije. Pri apsorpciji atomi ili molekule „ulaze“ u drugu fazu (plin, tekućinu ili čvrstu tvar), dok se pri adsorpciji samo „nakupljaju“ na njihovoj površini. Tvar s nepokretnim, lokaliziranim molekulama naziva se adsorbens, a tvar koja je sposobna adsorbirati na adsorbens, „pokretna faza“, naziva se adsorbend. Sam proces adsorpcije može se prikazati jednadžbom:

adsorbens + adsorbend $\rightarrow$ adsorbat

Obrnut proces naziva se desorpcija.

Adsorbens može biti opisan specifičnom površinom (s) i raspodjelom pora. Specifična površina je definirana kao

$$s = \frac{A_s}{m} \quad (1.1.)$$

pri čemu je A_s površina adsorbensa (čvrste tvari), a m masa adsorbensa. Raspodjela pora govori o veličini i količini pora prisutnih u adsorbensu. Razlikujemo makropore (širina pora oko 50 nm), mezopore (širina pora između 2 i 50 nm) i mikropore (širina pora manja od 2 nm).

Ako koncentracija adsorbirane tvari raste**,** tada govorimo o pozitivnoj adsorpciji. U tom slučaju se adsorbirani sloj može kretati ili biti statičan, ovisno o vrsti i jačini veza između adsorbensa i adsorbenda. Debljina sloja pri pozitivnoj adsorpciji može biti različita: pri jednoslojnoj adsorpciji je adsorbirani sloj debljine jedne molekule i sve su u kontaktu s površinom adsorbensa dok pri višeslojnoj neke adsorbirane molekule nisu. Negativna adsorpcija označava proces u kojem se koncentracija adsorbirane tvari smanjuje.

Adsorpcija se događa kao rezultat smanjenja ukupne slobodne energije sustava. Zanimljivo je promatrati kakva je priroda veza između adsorbiranih molekula i čvrste površine koja dovodi do takvog procesa. Taj nam „problem" daje drugu podjelu adsorpcije na fizikalnu i kemijsku. U slučaju fizikalne adsorpcije adsorbirane molekule ostvaruju samo van der Waalsove interakcije s površinom adsorbensa (npr. Londonove sile, dipolarne interakcije itd.)**.** Takve sile su slabe, ali imaju dalek „domet" i omogućuju adsorbensu da na sebe veže molekule koje su udaljenije. U odsutnosti kompetitivne adsorpcije takvi procesi ne zahtijevaju aktivacijsku energiju i događaju se brzo, čim molekule dođu do čvrste faze. Njih nazivamo još i van der Waalsovim adsorpcijama čime se implicira da dolazi samo do stvaranja takvih interakcija. Za razliku od fizikalne adsorpcije, kemijska adsorpcija uključuje specifične interakcije između adsorbiranih molekula i adsorbensa i zahtijeva aktivacijsku energiju (kao i kemijske reakcije) i sporije se odvija zbog čega se za takve procese koristi sinomim aktivacijska adsorpcija. Ostvarene interakcije su najčešće kovalentne, ali mogu biti i elektrostatske, vodikove itd. Udaljenost između adsorbiranih molekula i površine adsorbensa je puno veća pri kemijskoj adsorpciji jer su te vrste veza puno jače. Takva vrsta adsorpcije je uglavnom egzotermna (oslobađa se toplina prilikom samog procesa). Budući da je adsorpcija uglavnom spontan proces, promjena u Gibbsovoj energiji mora biti negativna, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Sam proces smanjuje translacijsku slobodu adsorbiranih molekula (ograničeno im je kretanje na dva stupnja slobode) što znači da je promjena entropije takvog procesa negativna, $\Delta S < 0$. Da bi ΔG bila negativna promjena entalpije mora biti negativna i proces je egzoterman, $\Delta H < 0$. Iznimke su moguće ukoliko molekule disociraju s površine. Tada imaju veliku translacijsku slobodu, mogu se kretati po površini adsorbensa i promjena entropije je u tom slučaju pozitivna. Primjer takvog procesa je adsorpcija molekula vodika na staklo[1].

Situacija je malo kompliciranija za sustave čvrsto/tekuće zbog efekata u promjeni solvatacije i drugih faktora.

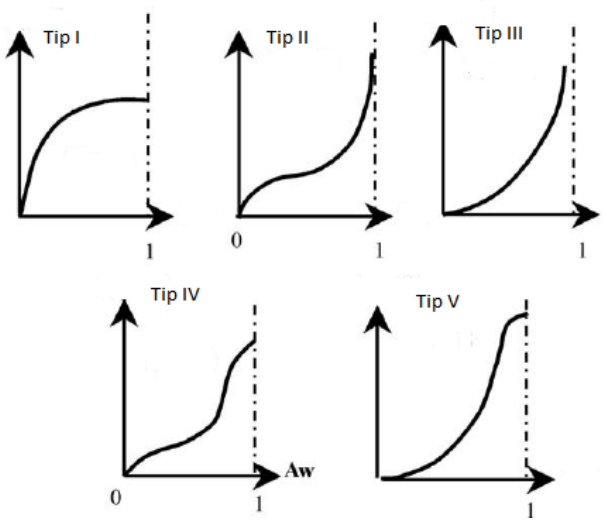
Razvojem tehnologije i industrije adsorpcijski procesi su postali predmet mnogih istraživanja, ponajviše u ekologiji. I fizikalna i kemijska adsorpcija imaju jako važnu i široku primjenu. Budući da je fizikalna adsorpcija brz i reverzibilan proces, događa se u neku ruku na skoro svim čvrstim tvarima (osim u ekstremnim uvjetima kao što je visoka temperatura). Skoro svi štetni plinovi u atmosferi i ulja iz motora lako adsorbiraju na prirodne površine, mijenjaju im svojstva i funkcionalnost i zagađuju okoliš. Kemijska adsorpcija, sporiji i selektivniji proces, ima široku primjenu u kemiji. Ne samo da može mijenjati reaktivnost jedne vrste molekula koje adsorbiraju, već može dovesti do reakcije između dviju različitih vrsta adsorbiranih molekula. Samo neke od tipova reakcije u kojima sudjeluje kemijska adsorpcija su: polimerizacije, katalitičke reakcije, depolimerizacije, izomerizacije, fotolitičke reakcije itd. Osim u kemijskim reakcijama koristi se i u analitici. Različite vrste kromatografije (hidrofobna, plinska i kromatografija ionske izmjene) baziraju se na adsorpciji.

Cilj ovo rada je opisati osnove procese adsorpcije, prikazati i definirati adsorpcijske izoterme koje se koriste za opisivanje navedenih procesa te zaključno navesti primjere korištenja adsorpcijskih procesa u pročišćavanju voda.

§ 2. Prikaz odabrane teme

2.1. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske ravnoteže mogu se opisati na mnogo načina, a najčešći je korištenjem semiempirijskih adsorpcijskih izotermi. One, pri konstantnoj temperaturi, daju podatke o mjerenoj veličini povezanoj količinom adsorbirane tvari u ovisnosti o ravnotežnom tlaku ili koncentraciji mjerenoj nakon postizanja adsorpcijske ravnoteže. Ta ravnoteža se postiže pri izjednačavanju kemijskih potencijala dviju različitih faza u sustavu. Na adsorpciju utječe mnogo faktora, a samo neki od njih su priroda adsorbensa i adsorbenda, površina adsorbensa, uvjeti pri kojima se odvija (temperatura, tlak) te ponekad traženje jednadžbe koja odgovara takvom procesu nije jednostavno. Adsorpcijske izoterme moraju dobro opisivati sve pojave koje se odvijaju tijekom adsorpcije: početnu monoslojnu adsorpciju, višeslojnu adsorpciju (ako je prisutna), interakcije među adsorbiranim molekulama, interakcije s površinom itd. Za dani proces neki ili svi od tih faktora su bitni. Iz tog razloga postoji više vrsta izotermi, a najviše su korištene one koje opisuju adsorpciju molekula na međupovršinu čvrsto/plinovito. Brunauer[2] je za takve procese podijelio izoterme u pet kategorija prikazanih na slici 1. Nama najzanimljiviji je tip I jer opisuje jednoslojnu adsorpciju i naziva se Langmuirov tip. Tipovi II-V opisuju složenije i višeslojne procese.



Slika 1: Tipovi izotermi prema Brunaueru, prema referenci 2.

Korištenje semiempirijskih izotermi je jednostavno i omogućuje brzo nalaženje raznih parametara kao što su konstante ravnoteže, ali često i podbaci u dobrom opisivanju eksperimentalnih podataka. Zato je najteži dio opisivanja takvih procesa traženje valjanog modela za dani proces tj. traženje izoterme koja najbolje interpretira dobivena mjerenja. Traženje takvog modela olakšava ponavljanje eksperimenta i primjena različitih eksperimentalnih metoda pri obradi podataka. Ako nijedan model izotermi i njihova modifikacija ne zadovoljava dobro uvjete za uspješno opisivanje procesa okrećemo se direktnijim metodama nelinearne regresije.[3]

Tijekom godina opisano je puno različitih izotermi (Langmuirova, Freundlichova, BET, Redlich-Petersonova, Dubinin-Radushkevicheva, Tothova, Hillova, Temkinova itd.) definiranih pomoću tri osnovna pristupa. Kinetički pristup definira adsorpcijsku ravnotežu kao onu u kojoj su brzina adsorpcije i desorpcije jednake. Termodinamički pristup daje okvir za izvođenje brojnih modela[4], a treći pristup tzv. teorija potencijala prenosi glavnu ideju u stvaranju karakteristične krivulje[5].

Iako su prvi put uvedene prije stotinjak godina, Freundlichova i Langmuirova izoterma su i dalje najčešće korištene. Razlog tome je jednostavnost primjenjenih jednadžbi i određivanja odgovarajućih parametara te mogućnost interpretiranja širokog spektra eksperimentalnih podataka za raznovrsne adsorpcijske procese. Jednadžbe ovih izotermi mogu se lako linearizirati što omogućuje brzo određivanje njihovih parametara, grafički ili linearnom regresijom. Svoju „popularnost“ duguju svojoj jednostavnosti, budući da njihova uporaba često pokazuje sistematske devijacije u odnosu na eksperimentalne podatke.[1]

Kao i većina „klasičnih pristupa“, uporaba ovih izotermi ima svoje mane. Langmuirova izoterma ne opisuje elektrostatske interakcije pa je njena uporaba ograničena za opisivanje adsorpcije iona te podrazumijeva monoslojnu adsorpciju, uvjet koji često nije ispunjen. Freundlichova izoterma je loša za opisivanje procesa pri visokim tlakovima i ne objašnjava efekt zasićenja pri niskim i visokim koncentracijama adsorbenda (porastom koncentracije adsorbenda u otopini raste i količina molekula adsorbiranih na čvrstu fazu dok ne dostigne određeni maksimum). Najbolje opisuje područje „srednjih“ koncentracija. Obje vrste izotermi su primjenjive samo pri malim površinskim prekrivenostima Θ

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} \ll 1, \quad (2.1.1.)$$

pri čemu površinska koncentracija, Γ , služi pri opisu sastava površine i definira se kao

$$\Gamma = \frac{n_s}{S}, \quad (2.1.2.)$$

gdje je n_s množina adsorbirane tvari na adsorbensu ukupne površine *S,* a $\Gamma_{\max}$ je površinska koncentracija pri maksimalnoj adsorpciji. Osim nedostataka u samim jednadžbama postoji i problem linearizacije. Prilikom linearizacije mijenjaju se originalni podaci i kao takvi se koriste za regresiju i očekivani su drukčiji rezultati pri nelinearnoj ili linearnoj regresiji, no te razlike su u većini slučajeva zanemarivo male. Za interpretaciju širokog područja koncentracija nije dovoljna jedna izoterma s jednim setom parametara. Ili se koristi jedan tip izoterme, ali s više seta parametara za različita koncentracijska područja ili se uzme drugi tip izoterme koji će ga bolje opisat. U takvim slučajevima česta je uporaba izotermi s tri parametra kao što su Redlich-Petersonova, BET-ova, Tothova i mnoge druge. Zato osim Freundlichove i Langmuirove postoji cijeli niz adsorpcijskih izotermi korištenih za složenije procese od kojih će biti samo neke biti spomenute ili ukratko objašnjene.

2.1.1. Langumirova izoterma

Fizikalno i matematičko objašnjenje adsorpcije i interpretaciju izotermi koje opisuju takve procese prvi je dao Irwing Langmuir 1916. On je opisao, tzv. Langmuirovom izotermom, adsorpciju plina na čvrstu fazu u kojoj molekule plina zauzimaju jednaku površinu pri adsorpciji, ali se ne vežu i ne disociraju s površine adsorbensa, nema interakcija među njima, mogućnost adsorpcije je jednako vjerojatna na cijeloj površini adsorbensa (svaka molekula ima konstantnu entalpiju i sorpcijsku aktivacijsku energiju) i isključivo je jednoslojna.[6] Adsorpcija, u tom slučaju, prestaje kada je zauzeta sva površina adsorbensa. Za takav tip izoterme je karakterističan tzv. „plato“. To je točka zasićenja nakon koje više nema adsorpciji. Langmuirov pristup proizlazi iz kinetičkog modela procesa adsorpcije/desorpcije u

kojem je brzina adsorpcije, v_{ads}, proporcionalna koncentraciji molekula u otopini *c* i slobodnoj površini adsorbensa

$$v_{\mathrm{ads}} = k_{\mathrm{ads}}\, c\, S\, (1 - aL\Gamma), \quad (2.1.1.1.)$$

gdje je k_{ads} koeficijent brzine adsorpcije, *a* je površina koju zauzima jedna adsorbirana molekula, *S* je ukupna površina čvrste faze, a *L* je Avogadrova konstanta. Sukladno tome, brzina desorpcije, v_{des}, je proporcionalna zauzetoj površini čvrste faze

$$v_{\mathrm{des}} = k_{\mathrm{des}}\, a\, L\, S\, \Gamma, \quad (2.1.1.2.)$$

pri čemu je k_{des} koeficijent brzine desorpcije. U ravnoteži je brzina adsorpcije jednaka brzini desorpcije ($v_{\mathrm{ads}} = v_{\mathrm{des}}$) i koncentracija adsorbenda c_{eq} te njegova površinska koncentracija Γ_{eq} su konstante. Konstanta ravnoteže *K* za takav proces definira se kao omjer koeficijenata brzine adsorpcije i desorpcije

$$K = \frac{k_{\mathrm{ads}}}{k_{\mathrm{des}}} = \frac{\alpha L S \Gamma_{\mathrm{eq}}}{c_{\mathrm{eq}} S (1 - \alpha L \Gamma_{\mathrm{eq}})} = \frac{\alpha L \Gamma_{\mathrm{eq}}}{c_{\mathrm{eq}} (1 - \alpha L \Gamma_{\mathrm{eq}})}, \quad (2.1.1.3.)$$

gdje je α koeficijent povezan s konstantom adsorpcijske ravnoteže. Definira se maksimalna površinska koncetracija adsorbenda kao

$$\Gamma_{\mathrm{max}} = \frac{n_{\mathrm{max}}}{S} = \frac{n_{\mathrm{max}}}{n_{\mathrm{max}} L \alpha} = \frac{1}{L\alpha}. \quad (2.1.1.4.)$$

Uvrštavanjem izraza 2.1.1.4. dobiva se izraz za konstantu ravnoteže adsorpcije

$$K = \frac{\Gamma_{\mathrm{eq}}}{c_{\mathrm{eq}} (\Gamma_{\mathrm{max}} - \Gamma_{\mathrm{eq}})}. \quad (2.1.1.5.)$$

Linearizacijom jednažbe 2.1.1.5. dobiva se jednadžba

$$\frac{1}{\Gamma_{\mathrm{eq}}} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{Kc_{\mathrm{eq}}\Gamma_{\max}}, \quad (2.1.1.6.)$$

iz koje se lako odrede konstanta adsorpcijske ravnoteže K i Γ_{max}. K se računa iz vrijednosti nagiba eksperimentalno dobivenog pravca ovisnosti površinske koncentracije adsorbenda o ravnotežnoj koncetraciji dobivenog prema jednadžbi 2.1.1.6. Maksimalna površinska koncentracija se odredi iz vrijednosti odsječka istog pravca. Prikazani način linearizacije je samo jedan od mnogih koji se mogu naći u literaturi. Zbog jednažbi koje su slične Langmuirovoj izotermi, a koriste se u enzimskoj kinetici, literatura iz područja biokemije je jedno od najboljih mjesta za traženje mogućih transformacija te izoterme.

2.1.2. Freundlichova izoterma

Freundlichova izoterma je najranije poznati model koji opisuje neidealnu i reverzibilnu adsorpciju (adsorbirane molekule asociraju i disociraju na površini), a predložio ju je 1909. njemački kemičar Herbert Freundlich. Ona je empirijska i za razliku od Langmuirove primjenjuje se pri višeslojnim procesima kada vjerojatnost adsorpcije nije jednaka za sva mjesta na površini adsorbensa. Pri niskom tlaku, napredovanje adsorpcije je proporcionalno tlaku

$$\frac{x}{m} \sim p^1, \quad (2.1.2.1.)$$

pri čemu je p parcijalni tlak adsorbenda, x masa adsorbiranog plina na adsorbens mase m.
Pri uvjetima visokog tlaka adsorpcija ne ovisi o tlaku i vrijedi:

$$\frac{x}{m} \sim p^0, \quad (2.1.2.2.)$$

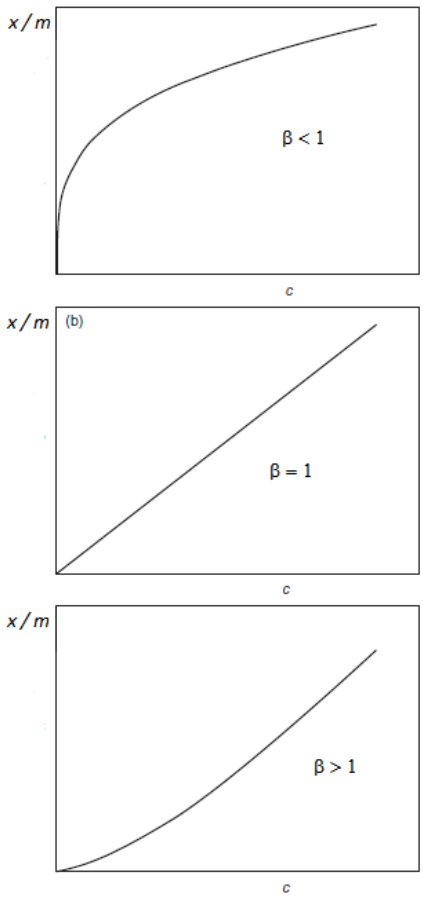
Iz toga slijedi da pri vrijednostima tlaka između dva granična uvjeta adsorpcija je proporcionalna izrazu

$$\frac{x}{m} \sim p^{\frac{1}{\beta}}, \quad (2.1.2.3.)$$

jer takav izraz zadovoljava gore navedeni uvjet. Uvrštavanjem konstante proporcionalnosti *K* dobiva se Freundlichova izoterma:

$$\frac{x}{m} = \alpha p^{\frac{1}{\beta}}, \quad (2.1.2.4.)$$

gdje su α i β konstante za dani adsorbend i adsorbens pri određenoj temperaturi. 1 / β je empirijski koeficijent i mjera je intenziteta adsorpcije. Veći koeficijent označava uspješniju adsorpciju, dok vrijednost manja od 1 pokazuje da dolazi do disocijacije. U slučaju kada je $\beta <$ 1 recipročna vrijednost koeficijenta β odgovara broju molekula koje asociraju na površinu čvrste tvari. U slučaju β = 1 problem se svodi na jednostavnu linearnu izotermu.



Slika 2: Različiti oblici Freundlichove izoterme, ovisno o vrijednosti β.

Koeficijent α je povezan s konstantom adsorpcijske ravnoteže, K i daje informaciju o snazi adsorpcije. Veća vrijednost koeficijenta α znači da se više adsorbenda veže na površinu. Navedena jednadžba se lako linearizira logaritmiranjem jednadžbe 2.1.2.4.

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log\alpha + \frac{1}{\beta}\log p, \quad (2.1.2.5.)$$

u kojoj je određivanje koeficijenata K i β jednostavno, iz grafa ovisnosti log x/m o p. Osim navedenog postoji još puno oblika Freundlichove izoterme, a jedan od češćih je

$$\log\left(\frac{\Gamma}{mol\ m^{-2}}\right) = \log\left(\frac{\alpha}{mol^{-2}}\right) + \frac{1}{\beta}\log\left(\frac{c_{eq}}{moldm^{-3}}\right), \quad (2.1.2.6.)$$

gdje je c_{eq} ravnotežna koncentracija adsorbenda. Osim prethodno istaknutih mana pri korištenju ove vrste izoterme postoji i problem temperaturne ovisnosti konstanti α i β koje imaju različite vrijednosti pri malim temperaturnim razlikama.

Danas se ovaj tip izoterme koristi za interpretaciju eksperimentalnih podataka pri adsorpciji organskih tvari u vodenim otopinama, a najzanimljivija primjena su adsorpcije na aktivni ugljen. Danas je postala standardna jednadžba za karakteriziranje adsorpcijskih procesa pri pročišćavanju voda, ali je kritizirana zbog nezadovoljavanja osnovnih termodinamičkih principa jer se ne približava Henryevom zakonu pri niskim koncentracijama.[3]

2.1.3. Ostale semiempirijske izoterme

U slučaju da prethodno navedene izoterme ne opisuju dobro proces adsorpcije koristi se neki drugi oblik izotermi. One su najčešće izvedene iz Freundlichove ili Langmuirove njihovim proširivanjem i modificiranjem. Kinniburgh ističe tri tipa izotermi i naziva ih izotermama *„generalne uporabe“* zbog njihove velike fleksibilnosti i mogućnosti interpretacije velikog broja eksperimentalnih podataka[8]. Dobivene su modificiranjem Langmuirove izoterme i nazivaju se proširena Langmuirova, Tothova i Dubinin-Radushkevicheva (DR) izoterma. Osobito su prikladne za opisivanje adsorpcija na heterogene površine, a proširena

Langmuirova izoterma je korištena u procesima gdje se razmatra adsorpcija iona jer uzima u obzir elektrostatske interakcije između iona. Zanimljiva je jer daje informaciju o nabojnom broju vrste adsorbirane na čvrstu fazu što je lako vidljivo iz njenog lineariziranog oblika

$$\frac{1}{\Gamma_{\mathrm{eq}}} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{K^{\circ}\exp(-\frac{z\varphi F}{RT})c_{\mathrm{eq}}\Gamma_{\max}} = \frac{1}{\Gamma_{\max}}, \quad (2.1.3.1.)$$

pri čemu je K° standarna adsorpcijska konstanta ravnoteže, φ je elektrostatski potencijal plohe na kojoj se nalaze adsorbirani ioni, c_{eq} je koncetracija vrste koja adsorbira, a *z* je nabojni broj te vrste.

DR izoterma je empirijski model prvi put izveden 1947. za opis adsorpcije plina na mikropore čvrste tvari koji prati mehanizam ispunjavanja pora. Model je dobar za interpretaciju podataka u središnjem dijelu koncentracija adsorbenda, ali podbacuje pri niskim tlakovima i daje loša asimptotska svojstva krivulje[7]. Ono što ovu izotermu čini posebnom je činjenica da je temperaturno ovisna pa se koristi pri interpretaciji rezultata dobivenih na različitim temperaturama. Često se koristi u svrhu razlikovanja fizikalne i kemijske adsorpcije metalnih iona[5]. Tothova izoterma je troparametarska, empirijska jednadžba koja zadovoljava područja visoke i niske koncetracije adsorbenda. Bache i Williams su adsorpciju fosfora na tlo i sedimente opisali Freundlichovom, Tothovom i Dubinin-Raduskevichevom izotermom[8], a Kapoor i suradnici su opisali adsorpciju smjese plinova na heterogene površine proširenim Langmuirovim modelom.

Langmuir-Freundlichova (LF) i Redlich-Petersonova (RP) izoterma su također zanimljive jer su izvedene kombinacijom Langmuirova i Freundlichova pristupa. RP je troparametarska, empirijska jednažba koja se približava Freundlichovoj pri visokim konectracijama adsorbenda, a LF izoterma se približava adsorpcijskom maksimumu pri visokim koncetracijama. Rjeđe upotrebljavane, ali također izvedene iz ta dva pristupa su Sipsova[9] i Koble-Corriganova izoterma.[10] Osim prethodno navedenih izotermi jako česta u literaturi i popularna među autorima je Braunuer-Emmet-Teller izoterma pa će biti malo detaljnije pojašnjena.

2.1.3.1 Brunauer-Emmet-Teller izoterma

Najveća aproksimacija Langumirovog pristupa je stvaranje samo jednog sloja adsorbiranih molekula na površini adsorbensa. Monoslojna adsorpcija je moguća samo ako su interakcije između adsorbiranih molekula puno slabije od onih između adsorbenda i adsorbensa. Takvi procesi su jako rijetki. Iz tog razloga su 1938. S. Braunauer, P. H. Emmet i E. Teller (BET) uzeli Langmuirov model i primjenili ga za seriju tzv. „slojeva" (*discrete layers)* kojima objašnjavaju proces višeslojne adsorpcije plina na čvrstu fazu[11]. U tom modelu nema interakcija između adsorbiranih slojeva i Langmuirov model je primjenjen individualno na svaki sloj. Najčešće linearizirani oblik BET izoterme je

$$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_\mathrm{m}\, c} + \frac{(c-1)p}{V_\mathrm{m} c p_\mathrm{o}}, \quad (2.1.3.1.1.)$$

gdje je V volumen plina pri standardnom tlaku i temperaturi, V_m je volumen adsorbiranog plina u jednom sloju, p je parcijalni tlak plina, p_o je tlak para pri zasićenju, c je konstanta izraza

$$c = e^{\frac{H_\mathrm{a} - H_\mathrm{L}}{RT}}, \quad (2.1.3.1.2.)$$

pri čemu je H_a entalpija adsorpcije prvog sloja, a H_L entalpija adsorpcije svih viših slojeva. BET izoterma se može „pretvoriti" u Langmuirovu ako se ograniči na monoslojnu adsorpciju tj. kada vrijedi $H_\mathrm{a} >> H_\mathrm{L}$. Često je korištena u opisu adsorpcijskih procesa u ekološkim sustavima kao npr. pri adsorpciji plinova na aktivni ugljen. Pri uporabi ove izoterme treba biti oprezan jer daje loše rezultate pri uvjetima niskog i visokog tlaka[12].

2.2. Adsorpcija u pročišćavanju voda

U zadnjih nekoliko desetljeća eksponencijalan rast populacije i razvoj industrije i tehnologije prati modernizacija i rast gradova. Svijest ljudi o utjecaju tih faktora na ekosustav i ljudsko zdravlje raste što dovodi do strožih pravila i regulacija glede štetnih plinova i industrijskog otpada. To dovodi do interesa za pronalaženjem najboljih i najisplativijih tehnoloških procesa koji će riješiti taj problem, a samo neki od njih su taloženje, sedimentacija, membranski procesi, elektrokemijske tehnike, filtracija, kemijske reakcije, ionska izmjena...).

Prepoznata kao najobećavajuća i najefikasnija tehnika među njima je adsorpcija. Adsorpcijski procesi mogu naći primjenu u skoro svim područjima ljudskog života, ali možda najvažnija je u svrhu pročišćavanja voda, ponajviše pitke vode. Razlog tome je što su jednostavni, univerzalni, brzi, jeftini i društveno i ekološki prihvatljivi. Mogu se koristiti za uklanjanje topljivih i netopljivih zagađivača sa efikasnošću između 90 - 99 %. U tablici 1 su prikazane samo neke primjene adsorpcije u obradi voda.

Tablica 1: Adsorpcijski procesi u pročišćavanju voda[13]

Polje primjene	Svrha	Adsorbens
Dobivanje pitke vode	Uklanjanje organskih tvari Uklanjanje arsena	Aktivni ugljen Al_2O_3, $Fe(OH)_2$
Pročišćavanje vode u industriji	Uklanjanje i recikliranje specifičnih kemikalija Uklanjanje fosfata	Aktivni ugljen Al_2O_3, $Fe(OH)_2$
Pročišćavanje vode u bazenima	Uklanjanje organskih tvari	Aktivni ugljen
Sanacija podzemnih voda	Uklanjanje organskih tvari	Aktivni ugljen
Pročišćavanje vode u akvarijima	Uklanjanje organskih tvari	Aktivni ugljen
Sanacija procjednih voda	Uklanjanje organskih tvari	Aktivni ugljen

Voda je važan i esencijalan dio našega života i Zemljinog ekosustava. Unatoč tome pitka voda je luksuz u nekim dijelovima svijeta i njeno zagađenje eksponencijalno raste. Danas ona sadrži oko 700 različitih vrsta organskih i anorganskih zagađivača porijeklom iz različitih izvora. Najotrovnije organske tvari su pesticidi, poliaromatski ugljikovodici, poliklorirani bifenili i metali kao što su kadmij, živa, platina, antimon, arsen i drugi. Ovisno o vrsti adsorbensa koja je korištena pri samom postupku uklanjaju se iz vode. U zadnjih 100 godina aktivni ugljen je najpopularniji i korišten je za adsorpciju organskih tvari iako se razvitkom tehnologije otkrivaju učinkovitije i jeftinije metode. Tvari korištene za dobivanje čiste pitke vode moraju zadovoljavati visoke kriterije i imati dozvolu za korištenje. Zato je njihov broj ograničen i uglavnom se koristi aktivni ugljen i aluminijev oksid. U samom početku njima su se uklanjale supstance koje su davale neprirodan miris ili boju vodi, a danas se uklanjaju i mikropolutanti kao npr. fenoli, pesticidi, klorirani ugljikohidrati, fosfati, arsen i drugi. Vode se pročišćavaju i od prirodnih organskih supstanci koje su sveprisutne. Većina procesa u zadnjim koracima dezinficira vodu klorom ili klorovim dioksidom koji reagira sa takvim tvarima tvoreći nusprodukte koje je teže izdvojiti. Iz tog razloga se one uklanjaju zajedno s ostalim tvarima i to najčešće korištenjem aktivnog ugljena koji nije selektivan pri adsorpciji prirodnih i neprirodnih tvari. „ Popularan“ problem u zadnjih par godina je onečišćenje pitke vode arsenom. *„World Health Organization“* (WHO) je predložila mnogim zemljama koje dijele taj problem da ograniče dopuštenu koncentraciju arsena u vodi na 10 g/L. Od svih metoda razvijenih za uklanjanje arsena iz vodenih sredina adsorpcija je u centru pozornosti i postaje obećavajuća tehnika zbog jednostavnosti, jeftinije kontrole samog onečišćenja prilikom njenog izvođenja, lakoće izvođenja i dobrog postotka recikliranja kemikalija. U skladu s tim razvijene su nove metode adsorpcije na oksidanse kao što su željezov(II) hidroksid i aluminijev oksid. Oni se kao adsorbensi koriste i pri uklanjanju uranija i selenijskih vrsta.

Bitan pogled je i očuvanje okoliša. I ovdje adsorpcijski procesi imaju važnu ulogu. Postupci korišteni pri obradi otpadnih voda su mehanički i biološki (primarni i sekundarni) i sve češći tercijarni čija je zadaća uklanjanje nutrijenata, ponajviše fosfata koji su odgovorni za eutrofikaciju u jezerima i rijekama. Adsorpcija fosfata na aluminijev oksid ili željezov(II)

hidroksid ne samo da ih izdvaja kao zagađivače već omogućuje njihovo recikliranje u svrhu daljnje uporabe (izrada gnojiva).

Primjena takvih procesa je brojna, ali spomenut će se još ona u industriji. Ukoliko se radi o uklanjanju tvari iz otpadnih voda nepotrebnih za daljnju proizvodnju onda se kao adsorbens koristi aktivni ugljen. Ako se radi o tvarima koje se žele reciklirati tada se koriste polimerni adsorbensi koji olakšavaju desorpciju nekim otapalom.

Adsorpcijske semiempirijske izoterme su u ovim područjima od velike važnosti i metoda su opisivanja ovih procesa pa i u najnovijim istraživanjima o čemu će biti više riječi kasnije, a najčešće su Freundlichova, Langmuirova i BET izoterma.

2.2.1. Vrste adsorbensa

Veoma bitan faktor prije početka samog postupka pročišćavanja je dobar odabir adsorbensa. Najšira podjela adsorbensa korištenih u već spomenute svrhe je na prirodne i industrijski dobivene. Najčešći prirodni adsorbensi su zeoliti, oksidi, neki minerali i biopolimeri, a industrijski se mogu podijeliti na polimerne, oksidne, industrijski pripravljene zeolite i one koji u sastavu imaju ugljik od kojih je najpoznatiji aktivni ugljen. Industrijski dobiveni („neprirodni“) se proizvode u strogo kontroliranim uvjetima i pokazuju najveći adsorpcijski kapacitet. Mana tako dobivenih adsorbensa je skupa proizvodnja. Za razliku od njih prirodni imaju manji adsorpcijski kapacitet, ali njihovo korištenje je puno jeftinije.

Budući da je adsorpcija proces koji se odvija na površini tvari, površina adsorbensa je veoma bitna. Prirodni adsorbensi imaju manju specifičnu površinu od većih i poroznih dobivenih u laboratoriju. Najveću specifičnu površinu imaju aktivni ugljen i neke polimerne vrste. Osim nje adsorbens definiraju još neka svojstva kao što su gustoća, poroznost, vanjska specifična površina, unutarnja specifična površina i raspodjela pora. Zanimljivo je da industrijski napravljeni adsorbensi imaju veliku unutarnju specifičnu površinu jer su porozni i iz tog razloga imaju veći adsorpcijski kapacitet. Metoda kojom se određuje ta površina je adsorpcijom plina (najčešće dušika) pri niskoj temperaturi i primjenom BET izoterme. Zbog brzog napretka u razvoju tehnologije adsorpcijskih procesa u zadnjih nekoliko godina nađen

je i pripravljen velik broj različitih vrsta adsorbensa, a spomenut će se oni najviše korišteni pri obradi voda.

2.2.1.1. Aktivni ugljen

Adsorpcijska svojstva tvari bogatih ugljikom su poznata već zadnjih sto godina, ali su se tek početkom dvadesetog stoljeća počela poboljšavati raznim aktivacijskim procesima. Prvi adsorbens korišten za pročišćavanje industrijske otpadne vode još 1940-ih godina bio je aktivni ugljen i svoju popularnost ima i danas.[14] Razlog tome je veliki adsorpcijski kapacitet koji duguje svojoj strukturi. Proizvodi se različitim procesima iz sirovina koje sadrže ugljik. Najčešće takve sirovine su drvo, drveni ugljen, lignit, antracit, koks i razne organske sirovine kao što su kokosove kore, piljevina, treset za čiju je uporabu prvo potrebno provođenje procesa pougljenjivanja. U svrhu pročišćavanja voda koriste se granularni ugljen i u prahu.

Ono što je zanimljivo kod aktivnog ugljena je upravo njegova struktura. Ima izobličenu grafitnu strukturu u kojoj su slojevi ugljika nasumično poredani. Mikropore, mezopore i makropore na koje se adsorbiraju molekule su zapravo praznine između slojeva i nepravilnih su oblika. To ga čini odličnim materijalom za adsorpciju velikog spektra različitih veličina molekula. Li i suradnici su istraživali i pokušali razviti fizikalne i kemijske karakteristike aktivnog ugljena na kojeg se najbolje adsorbiraju organske tvari kojima su zagađene vodene otopine[15]. Promatrali su i efekte površinskih interakcija i pora ugljena na njihovu adsorpciju.

Unatoč odličnim svojstvima i velikom znanju o tom adsorbensu, ne koristi se u obradi veće količine voda zbog visoke cijene njegove proizvodnje i recikliranja. Ti nedostaci su doveli znanstvenike da razviju nove, jeftinije vrste adsorbensa koristeći materijale koji u svojoj strukturi imaju ugljik. Zadnjih nekoliko godina njihov razvoj je dodatno potaknut ubrzanim industrijskim razvitkom nekih dijelova svijeta (Azija) koje je dovelo do velikog zagađenja okoliša. Neki od njih su piljevina, drvo, treset, prirodni zeoliti, crveni mulj, a najviše istraženi su minerali gline. To mogu zahvaliti također svojoj strukturi koja je negativno nabijena i zato se na nju dobro adsorbiraju pozitivno nabijeni ioni.

2.2.1.2. Polimerni adsorbensi

Ovaj tip adsorbensa, zvan još i adsorpcijska smola, je porozna čvrsta tvar velike površine i velikog kapaciteta za adsorpciju organskih molekula. Dobiva se kopolimerizacijom stirena i divinilbenzena. Ovisno o samoj primjeni postoji više tipova dobivenih različitim koncentracijama inertnog medija u kojem se odvija polimerizacija, koncentracijama monomera i udjelom divinilbenzena pri različitim reakcijskim uvjetima. Često su korišteni jer imaju sličan adsorpcijski kapacitet kao i aktivni ugljen. Desorpcija na njima postiže se ekstrakcijom s alkoholom. Mana pri obradi veće količine voda je slična kao i kod ugljena: visoka cijena. Zato se takve vrste adsobensa koriste za adsorbiranje vrijednih kemijskih tvari prilikom procesa pročišćavanja.

2.2.1.3. Metalni oksidi i hidroksidi

Ove, već spomenute, vrste adsorbensa se uglavnom dobivaju taloženjem hidroksida, a zatim dehidratacijom pri odgovarajućim temperaturama. Najvažniji među njima su aluminijevi i željezovi oksidi i hidroksidi. Svi imaju veliki broj OH^- skupina na površini koje određuju njihova svojstva i daju im polarni karakter. OH^- skupine se mogu lako protonirati i deprotonirati što ih čini idealnim adsorbensima za uklanjanje ionskih onešišćenja iz voda kao što su fosfati, arsenati i fluoridi. Takvi procesi su jako osjetljivi na pH u otopini i njihova adsorpcija i desorpcija se lako može kontrolirati promjenama pH. Aluminijev oksid, Al_2O_3, se najčešće koristi za uklanjanje arsenata i fluorida iz pitke vode. U zadnjih par godina se povećao interes u istraživanju željezova(III) hidroksida kao najboljeg takvog adsorbensa. Pokazao je veliku efikasnost pri adsorpciji arsenata i fosfata. Namasivayam i Senthilkumar[16] su uspješno koristili željezov(III) i kromov(III) hidroksid kao adsorbends za uklanjanje toksičnih iona (As(III), Hg(III), Cr(III)) iz vodenih medija, a Ranganathan i suradnici[17] su proučavali adsorpciju Ni(II) u otpadnim vodama na iste adsorbense. Bernard i suradnici[18] proveli su istraživanje adsorpcije raznih organskih mikropolutanata na pirolizit (MnO_2) i dokazali da može biti dobra zamjena željezovim i aluminijevim spojevima.

2.2.1.4. Geosorbenti

U ovu vrstu adsorbensa pripadaju heterogene čvrste tvari mineralnog i organskog sastava. Mineralni dio sastava su oksidi i minerali gline. Ono što se smatra geosorbentima su tlo, sedimenti i razne vrste minerala. Najveći afinitet adsorpcije za taj tip imaju ionske vrste. Velika uporaba ovih adsorbensa je u tzv. *„bank“* filtraciji –voda se filtrira prolaskom po bankinama rijeke ili jezera u svrhu dobivanja pitke vode. Za razliku od spomenutih adsorbensa (aktivni ugljen, prirodni, jeftine zamjene za njega) svojstva ovakve vrste tvari su nepromjenjiva i zadana su okolišem. Njihova velika prednost je što kao i ostali prirodni adsorbensi imaju minimalan štetan utjecaj na ekosustav.

2.2.2. Primjena adsorpcijskih izotermi

Točnost i preciznost odabranog modela izoterme ovisi o velikom broju neovisnih parametara, no svejedno njihova velika primjena ukazuje na njihovu matematičku jednostavnost i dobar opis širokog spektra podataka. Linearna regresijska analiza je najčešća metoda obrade ovih izotermi u svrhu interpretiranja podataka prilikom adsorpcija u vodenim sustavima na čvrste tvari, korištena u čak 95% slučajeva. Često se uspješnost odabrane izoterme mjeri računanjem parametra R^2 nakon linearne regresije i najbolji model je onaj koji daje vrijednost što bližu jedinici. Međutim, u zadnjih nekoliko godina raste interes za korištenjem modela nelinearne optimizacije za određivanje parametara istih izotermi u svrhu procjene usješnosti interpretacije podataka . Veliki broj znastvenih radova se bavi primjenom modela linearne i nelinearne regresije izotermi za adsorpciju boja, teških metala i organskih tvari koje zagađuju vode na aktivni ugljen, zeolite, kaolinite i cijeli niz već spomenutih jefitnih adsorbensa.

Harter je 1984. godine prvi upotrijebio Langmuirovu izotermu u opisu adsorpcije iona[19]. Proučavao je adsorpciju iona cinka, bakra i fosfata na čestice tla i došao do zaključka da je taj model dobar pri opisivanju takvih procesa, ali i da za dobru interpretaciju rezultata treba uzeti podatke koji su bliski adsorpcijskom platou. Osim toga zaključio je da procjena adsorpcijskog maksimuma prilikom linearizacije Langmuirove krivulje može biti varljiva (sa pogreškom od 50% i više).

Persoff i Thomas su nekoliko godina kasnije predložili metodu najmanjeg kvadrata kod nelinearne regresije za određivanje konstanti Michaelis – Menten iz Langmuirove izoterme[20]. Njihovo istraživanje je pokazalo da ta metoda daje puno preciznije rezultate. Kasnije su i mnogi drugi znanstvenici došli do istog zaključka: linearizacija izotermi može dovesti do velikih pogrešaka i pogrešnih interpretiranja rezultata ili čak do kršenja uvjeta kojima su one zadane.

Mnoga istraživanja su pokazala linearizaciju adsopcijskih izotermi kao loš odabir za interpretaciju eksperimentalnih podataka pri danim uvjetima, ne dajući objašnjenje osnovnih principa tijekom procesa i dovodeći do pogrešnih zaključaka. Mane i suradnici su to pokazali opisivanjem adsorpcije boje u vodi na pepeo s Langmuirovom i Freundlichovom izotermom koje su davale loše rezultate[21]. Nekoliko znanstvenika se bavi istraživanjem sličnosti u strukturi i pojavama pogreške kod linearnih i nelinearnih izotermi, a jedan takav rad su 2006. objavili Kundu i Gupta[22]. Oni su analizirali adsorpciju arsena u vodi na cement premazan slojem željezova oksida korištenjem optimizacije više vrste izotermi: Langmuirovom, Freundlichovom, DR-ovom, Tothovom i Temkinovom. Set parametara svih izotermi je bio određen i linearnom i nelinearnom regresijom. Analize su pokazale da je Freundlichova izoterma najbolji odabir za opis tog procesa kao i za mnoge druge procese adsorbiranja polutanata u vodi. Ovakvi rezultati navode autore da prilikom takvih istraživanja analiziraju podatke i jednom i drugom metodom.

Dosada su najveću primjenu u području pročišćavanja voda adsorpcijske izoterme pronašle u opisivanju adsorbiranja tvari na aktivni ugljen. Spahn i Schülder su još 1975. korištenjem adsorpcijskih izotermi određivali koeficijent brzine adsorpcije organskih tvari iz vode na aktivni ugljen tijekom tzv. *„batch testa“*. Za stvaranje što boljeg adsorbensa potrebno je znati raspodjelu koncentracije organskih adsorbenda (zagađivača) u vodi i na aktivnom ugljenu, a cilj ovog rada je bio razviti model računanja tih koncentracija. Novija istraživanja rade na poboljšanju aktivnog ugljena njegovim miješanjem s drugim tvarima. Jedno takvo istraživanje proveli su Oliveira i suradnici u kojem su aktivni ugljen pomiješali s željezovim oksidom i ispitivali adsorpcijska svojstva u kontaminiranoj vodi[23]. Željezov oksid se dodaje zbog svojih magnetskih svojstva za dobivanje magnetičnog adsorbensa i kao takav ima bolja adsorpcijska svojstva.

Najveći interes u zadnjih deset godina u tom području znanstvenici pokazuju za pronalaženjem i pripremom jeftinih adsorbensa kao zamjena aktivnom ugljenu. Pri pronalasku što boljih modela takvih procesa također se koristi linearna regresija i adsorpcijske izoterme za njihovo opisivanje. Jedan takav rad su 2001. objavili Mohan i Singh[24]. Oni su proučavali adsorpciju kadmija i cinka u vodenom mediju na aktivni ugljen uzet iz otpada dobivenog preradom šećerne trske. Ta vrsta poljoprivrednog otpada je samo jedna od mnogih opcija ispitanih u novijim istraživanjima koja traže zamjenu za skupe metode uklanjanja teških metala iz vode. U ovom istraživanju adsorpcija se opisala Langmuirovom i Freundlichovom izotermom i Freundlichova je bolje interpretirala podatke i u jedno i u više-komponentnom sustavu. Rezultati su pokazali da aktivni ugljen dobiven iz takvog izvora pokazuje odličan adsorpcijski afinitet prema cinku i kadmiju i kao takav je odlična zamjena za jeftiniji model njihova uklanjanja iz vode. Jedno slično istraživanje su proveli Namasivayam i Kavitha[25]. Tražeći jeftiniju zamjenu aktivnom ugljenu ispitali su kinetička i termodinamička svojstva procesa adsorpcije boje *Congo Red* na aktivni ugljen dobiven iz jezgre kokosa, također poljoprivrednog otpada. Dobivene podatke su interpretirali Langmuirovim i Freundlichovim modelom od kojih je bolji bio Langmuirov. I taj adsorbens je pokazao odličan afinitet za boje pri određenom pH vodenog medija. Ovakva istraživanja su veoma bitna jer dolaze to ekonomičnijih i ekološki prihvatljivijih materijala za pročišćavanje voda.

Od njihovog otkrića, prije nekoliko desetljeća, linearizacija adsorpcijskih izotermi je glavna opcija pri opisivanju adsorpcijskih sustava. Iako se u zadnje vrijeme razvijaju metode koje bolje interpretiraju rezultate i daju točnije predikcije ovih sustava, linearizacija ostaje omiljena među autorima. Iz tog razloga se danas pokušava taj model poboljšati traženjem jednadžbi koje uzimaju maksimalan broj parametara ključnih za zadani proces, a da je matematički što jednostavniji.

§ 3. Literaturna vrela

1. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2006, str. 916-917.
2. S. Brunauer, Vol. 1, *Oxford University Press*, Oxford, 1943, str. 150.
3. D. G. Kinniburgh, *Environ. Sci. Technol.* **20** (1986) 895-904
4. A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *All. Che.* **11** (1965) 121-129
5. M. M. Dubinin*, Chem. Rev*. **60** (1960) 235-266
6. Y. S. Ho, J. F. Porter, G. Mckay, *Water Air Soil Pollut*. **141** (2002) 1-33
7. M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich, *Proc. Acad. Sci*, **55** (1947) 331-337
8. B. W. Bache, E. G. Williams, *J. of Soil Science* **22** (1971) 289-301
9. R. Sips, *J. Chem*. *Phys* **16** (1948) 490-495
10. R. A. Koble, T. E. Corrigan*, Ind. End. Chem*. **44** (1952) 383-387
11. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309-319
12. A. Nakayama, K. Suzuki, T. Enoki, K. I. Koga, M. Endo, N. Shindo, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **69** (1996) 333-339
13. E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment,* Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, 2012, str. 5
14. W. J. Weber, B. M. Vanvlient, *Fundamental Concepts for Application of Acti- vated Carbon in Water and Wastewater Treatment. Activated Carbon Adsorption of Organics From the Aqueous Phase,* Vol. 1*,* Ann Arbor Science Publishers*,* Michigan, 1980, str. 16
15. L. Lei, P. A. Quinlivan, D. R. U. Knappe, *Carbon 40,* **12** (2002) 2085-2100
16. C. Namasivayam, S. Senthilkumar, *Adsorpt. Sci. Technol.* **12** (1995) 293-296
17. C. Namasivayam, K. Ranganathan, *Waste Manage.* **14** (1994) 709-713
18. S. Bernard, P. Chazal, M. Mazet, *Water. Res.* **31** (1997) 1216-1222
19. R. D. Harter, *Soil. Sci. Am. J.* **48** (1984) 749-752
20. P. Persoff, J. F. Thomas, *Soil. Sci. Am. J.* **52** (1988) 886-889
21. V. S. Mane, I. D. Mall, V. C. Srivastava, *J. Environ. Manage.* **84**
22. S. Kundu, A. K. Gupta, *Chem. Eng. J.* **122** (2006) 93-106
23. L. C. A. Oliveira, R. V. R. A. Rios, J. D. Fabris, V. Garg, K. Sapag, R. M. Lago, *Carbon 40* **12** (2002) 2177-2183

24. D. Mohan, K. P. Singh, *Water Res.* **36** (2002) 2304-2318

25. C. Namasivayam, D. Kavitha, *Dyes Pigments* **54** (2002) 47-58