

# Adsorpcija na međupovršini čvrsto/tekuće

---

Gotić, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:467718>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Karla Gotić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

## **Adsorpcija na međupovršini čvrsto/tekuće**

**Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

25. lipnja 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

15. srpnja 2017.

Mentor rada: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Potpis:



## Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 1. UVOD .....</b>	<b>2</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Međupovršina čvrsto/tekuće .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. <i>Vrste međupovršine ovisno o materijalu čvrste faze .....</i>	3
2.1.1.1. <i>Međupovršina metal/elektrolit.....</i>	3
2.1.1.2. <i>Međupovršina poluvodič/elektrolit.....</i>	4
2.1.1.3. <i>Međupovršina ionski kristal (AgI)/elektrolit .....</i>	5
2.1.1.4. <i>Međupovršina metalni oksid (hidroksid)/elektrolit .....</i>	7
2.1.2. <i>Električni međupovršinski sloj .....</i>	8
2.1.2.1. <i>Molekulski kondenzator.....</i>	9
2.1.2.2. <i>Difuzni dvosloj.....</i>	11
2.1.2.3. <i>Gouy-Chapman-Sternov model .....</i>	14
2.1.2.4. <i>Model električnog trosloja .....</i>	17
<b>2.2. Adsorpcija.....</b>	<b>21</b>
2.2.1. <i>Langmuirova izoterma .....</i>	21
2.2.2. <i>Freundlichova izoterma .....</i>	23
2.2.3. <i>Adsorpcija teških materijala na biomaterijale.....</i>	25
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>27</b>



## § Sažetak

Adsorpcija je jedan od iznimno važnih procesa čije je detaljnije teorijsko proučavanje započelo prije stotinjak godina, na prijelazu iz 19. u 20. stoljeće. U ovom radu bit će predstavljen proces adsorpcije između dviju faza, čvrste faze i tekuće faze. Prvo će biti objašnjeni procesi koji se zbivaju na površini čvrste faze u ovisnosti o materijalu te na koji način ti materijali sudjeluju u elektrostatskim interakcijama s otopljenim tvarima u tekućoj fazi. Predstavljeni će biti sustavi metal/elektrolit, poluvodič/elektrolit, ionski kristal/elektrolit te konačno metalni oksid (hidroksid)/elektrolit. Potom će biti govora o tome na koji je način moguće opisati raspodjelu privučenih čestica tekuće faze čvrstoj površini. Sloj čvrste površine koja sudjeluje u elektrostatskim interakcijama zajedno s nehomogenim slojem tekuće faze, naziva se električni međupovršinski sloj. Na koje je načine električni međupovršinski sloj moguće opisati, bit će prikazano kroz nekoliko modela. Ti modeli su redom: model molekuskog kondenzatora, model difuznog dvosloja potom Gouy-Chapman-Sternov model i konačno model električnog trosloja. Nakon toga, bit će predstavljene dvije najčešće korištene adsorpcijske izoterme za ovakve sustave: Langmuirova i Freundlichova izoterma. Naposljetku, bit će naveden jedan primjer kompleksnijeg sustava te pojašnjenje na koji je način moguće primijeniti jednostavnije modele na takav sustav.

## § 1. UVOD

Adsorpcija je proces poznat od antičkih vremena čije teorijsko istraživanje postoji tek nešto više od stotinu godina. U nekim radovima povijesti znanosti<sup>1</sup> navodi se da se prvi, iako neprecizan, zapis o adsorpciji nalazi u biblijskoj Knjizi o Sucima iz 1230–1000. g. pr. Kr., gdje je promatran sustav zrak – ovčja vuna. Drugi izvori<sup>2</sup> spominju i ranije korištenje procesa adsorpcije u svrhu pročišćavanja ruda: oko 3750. g. pr. Kr. stari Egipćani i Sumerani koriste ugljen za redukciju bakra, cinka i kositra za proizvodnju bronce, a nešto kasnije (1550. g. pr. Kr.) Egipćani primjenjuju ugljen i u medicinske svrhe, koristeći ga za adsorpciju plinova neugodnih mirisa iz rana.

Rana povijest procesa ukazuje na njegov tadašnji značaj i pridodaje današnjoj važnosti. Tehnološku, ekološku i biološku važnost adsorpcije teško je negirati. Praktična primjena u industriji i ekološkoj zaštiti je od mjerodavne važnosti. Primjerice, adsorpcija supstrata u prvom koraku mnogih katalitičkih procesa, potom metode razdvajanja smjesa u laboratoriju i na industrijskoj skali. One su uglavnom bazirane na primjeni promjene koncentracije komponenata međupovršine.<sup>2</sup> Nadalje, ovdje su uključeni i životno važni problemi kao što su pročišćavanje vode, zraka i tla, o čemu će biti govora kasnije.

U ovom će radu biti predstavljeni modeli električnog međupovršinskog sloja na granici čvrste i tekuće faze. Osim toga, bit će govora na koji način može i mala razlika u materijalu čvrste faze utjecati na mehanizam adsorpcije, tj. mehanizmi vezanja čestica ovisno o materijalu od kojeg je građena čvrsta faza. Potom će biti predstavljene učestale adsorpcijske izoterme koje su najčešće korišteni alati za mjerenje adsorpcije. Konačno, bit će govora o jednom primjeru korištenja do tada objašnjenih teorijskih koncepta u kompleksnijem sustavu.



## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Međupovršina čvrsto/tekuće

Međupovršinu čvrsto/tekuće karakteriziraju dvije različite faze. Svojstva međupovršine ovise o tvarima od kojih su pojedine faze sastavljene, pri čemu je tekuća faza najčešće vodena otopina nekog elektrolita. Površinski sloj čvrste faze i dio otopine neposredno uz čvrstu fazu naziva se električnim međupovršinskim slojem (engl. *Electrical Interfacial Layer, EIL*). Ovdje će međupovršina biti predstavljena ovisno o materijalu čvrste faze, a zatim modeli kojima se *EIL* može opisati.

Najbolje izučene i najjednostavnije za opisati su međupovršine plemenitih metala koji ne reagiraju s elektrolitnim otopinama, a dobro su opisane i međupovršine poluvodiča s elektrolitima, ionskih kristala s elektrolitima. Najmanje istražene međupovršine su površine metalnih oksida (hidroksida) s elektrolitima.

Veličine kojima se opisuju međupovršine su električni naboj (ili gustoća električnog naboja površine) te potencijal površine. Značajan je i pojam – točka nultog naboja (engl. *point of zero charge, pzc*), pri kojoj je ukupan električni naboj površine nula. Iz prvotno spomenutih veličina izvode se kapacitet i snaga električnog polja nastalog na međupovršini.

#### 2.1.1. Vrste međupovršine ovisno o materijalu čvrste faze

##### 2.1.1.1. Međupovršina metal/elektrolit

Prva i najbolje istražena međupovršina je ona između metala i elektrolita. Moguće je razlikovati dva diskretna – savršeno polarizabilno i reverzibilno. Za savršeno polarizabilno, nema prijenosa naboja na međupovršini tj. ne postoji protok struje. Pri reverzibilnom stanju, promjena u elektrodnom potencijalu uzrokuje protok struje do ravnoteže sustava.

Dobar primjer polarizabilne elektrode može se pronaći u sustavu živa/elektrolit. Zbog nedostatka prijenosa naboja takvi se sustavi ponašaju kao kondenzatori i njihov kapacitet je moguće izračunati. Primjenom vanjskog izvora polarizacije na živinu elektrodu površina žive biva nabijena ili pozitivno ili negativno ovisno o primijenjenom potencijalu. Zahvaljujući velikoj koncentraciji slobodnih elektrona u metalu, dolazi do nakupljanja suviška naboja koji je unutar atomske udaljenosti od površine metala. S druge strane, raspodjela naboja na

otopinskoj strani dovodi do preraspodjele naboja oko površine o čemu će biti više govora kasnije. Ta raspodjela ovisi o tipu i koncentraciji elektrolita te je uglavnom difuznog karaktera. Sklonost raznih iona adsorpciji na međupovršinu žive/elektrolita može se lako objasniti mjereći površinsku napetost žive. Površinska napetost je funkcija primijenjenog potencijala i koncentracije elektrolita. Koristeći teoriju elektrokapilarnosti, iz Lippmanove jednadžbe<sup>3,4</sup> moguće je izračunati površinski naboj žive kao

$$\frac{\partial \gamma}{(\partial E)_{\mu, p, T}} = \sigma_0 \quad (1)$$

Kada na površini metala nema ukupnog naboja (engl. *point of zero charge, pzc*) prema jednadžbi (1) površinska napetost žive dostiže maksimum. Ta vrijednost ovisi i o tipu i koncentraciji elektrolita koji se nalazi uz površinu. Također, moguća je pojava specifične adsorpcije koja utječe na vrijednost točke nultog naboja. Specifično adsorbirane molekule su vezane interakcijama koje nisu elektrostatske. Originalna vrijednost potencijala kod *pzc* pomiče se prema negativnijim potencijalima ako su specifično vezani anioni, a prema pozitivnijim potencijalima ukoliko su specifično vezani kationi.<sup>5</sup>

#### 2.1.1.2. Međupovršina poluvodič/elektrolit

Druga međupovršina koja se razlikuje u svojim svojstvima je međupovršina poluvodič/elektrolit. Poluvodiči se razlikuju od metala u načinu na koji vode električnu struju. Poluvodiče je moguće podijeliti u dvije skupine ovisno o načinu prijenosa naboja. Prva skupina su donori koji prenose slobodne elektrone tzv. vodljivim vrpčama, a druga skupina su akceptori koji su siromašni elektronima te svojstvo vodljivosti potiče iz mjestimičnih prelazaka elektrona prazninama. Drugi način podjele je s obzirom na pojavu poluvodičkih svojstava. Tada prvoj skupini pripadaju intrinzički poluvodiči (koji su elementarne tvari s poluvodičkim svojstvima) ili neintrinzički poluvodiči koji su izolatori dopirani metalima u malom postotku. Za intrinzičke poluvodiče značajno je da je energetska praznina mala, a broj elektrona pobuđenih u vodljivu vrpcu jednak je broju praznina stvorenih u valentnoj vrpici. Neintrinzički poluvodiči se razlikuju ovisno o tome imaju li slobodne elektrone (n-tip poluvodiča), tj. dopiran je elektron donorom ili praznine (p-tip) kad je dopiran elektron akceptorom.

Kod intrinzičkih poluvodiča, broj slobodnih elektrona i praznina na površini poluvodiča nije jednak. Za razliku od metala, kod poluvodiča je i mnogo manji broj prenositelja naboja, što u konačnici rezultira tzv. *space charge layer*-om, tj. slojem čija svojstva ovise o primijenjenom potencijalu. Raspodjela naboja u *space charge layer*-u analogna je raspodjeli naboja difuznom dijelu električnog međupovršinskog sloja s elektrolitske strane, o kojem će više govora biti kasnije. Prisutnost iona u otopini može utjecati na vrpce u u *space charge layer*-u te one mogu biti savijene ovisno o tipu iona na međupovršini. Ukoliko ne dolazi do svijanja, prostorni naboj (engl. *space charge*) je nula i potencijal se zove potencijal ravne vrpce (engl. *flat-band potential*), a analogan je potencijalu točke nultog naboja, *pzc*.

Mjerenje potencijala ravne vrpce česta je tehnika za izučavanje adsorpcije iona ovakvih međupovršina. Za neintrinzičke poluvodiče (sulfide i okside), njihov mehanizam stvaranja površinskog naboja je u suštini jednak kao i kod samih sulfida i oksida (usp. oksidi metala u kasnijem tekstu) zbog toga što je mala količina dodanih nečistoća.<sup>5</sup>

### 2.1.1.3. Međupovršina ionski kristal (AgI)/elektrolit

Površina ionskih kristala se razlikuje od površine metala i poluvodiča, prvotno po svojoj topljivosti. Uronjen u otopinu, ionski kristal će se djelomično otopiti prema jednadžbi:



ovisno o konstanti topljivosti, definiranoj kao umnožak koncentracija reaktanata (u ovom slučaju  $\text{Ag}^+$  kationa i  $\text{I}^-$  aniona):

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]. \quad (3)$$

Za srebrov jodid konkretna vrijednost konstante topljivosti je  $K_{\text{sp}} = 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ . Prema tome, očekivane ravnotežne koncentracije pojedinih iona,  $\text{Ag}^+$  i  $\text{I}^-$ , bile bi  $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ . Jedan od razloga takve pretpostavke je očuvanje elektroneutralnosti kristala. No u stvarnosti, čestice AgI u otopini nisu neutralne, već negativno nabijene. Uzrok tome je ili slabije otapanje  $\text{I}^-$  iona ili pak veća sklonost istih iona da se adsorbiraju na površinu kristala, pri čemu je adsorbirane ione nemoguće razlikovati od iona same kristalne rešetke. Ti su ioni odgovorni za

naboj i potencijal površine kristala te se nazivaju potencijal-odredbeni ioni (engl. *potential determining ions, pdi*). Kako je površina AgI kristala u vodenoj otopini negativno nabijena, *pzc* je moguće postići dodatkom  $\text{Ag}^+$  iona u otopinu. Pronađeno je<sup>6,7</sup> da površina AgI kristala ima ukupan naboj nula pri sljedećim koncentracijama iona:  $[\text{Ag}^+] = 10^{-5,5} \text{ mol dm}^{-3}$ , tj.  $[\text{I}^-] = 10^{-10,5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Potencijal površinskih naboja moguće je odrediti i potenciometrijski.

Poznato je da su pri kemijskoj ravnoteži elektrokemijski potencijali  $\text{Ag}^+$  iona na površini AgI i u otopini jednaki. Prema tome,

$$\mu_{\text{Ag+s}} + e\psi_0 = \mu_{\text{Ag}^+} + e\psi_b, \quad (4)$$

i

$$\mu_{\text{Ag+s}}^0 + kT \ln a_{\text{Ag+s}} + e\psi_0 = \mu_{\text{Ag+b}}^0 + kT \ln a_{\text{Ag+b}} + e\psi_b. \quad (5)$$

Pretpostavljajući da je ukupni potencijal cijele otopine  $\psi_b = 0$ , površinski potencijal je:

$$\psi_0 - \psi_b = \psi_0. \quad (6)$$

Iz prethodne dvije jednadžbe (5) i (6) dobiva se:

$$e\psi_0 = [\mu_{\text{Ag+b}}^0 - \mu_{\text{Ag+s}}^0] + kT \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag+s}}}. \quad (7)$$

Ista jednadžba, pri *pzc* ( $\psi_0=0$ ) daje:

$$[\mu_{\text{Ag+b}}^0 - \mu_{\text{Ag+s}}^0] + kT \ln \frac{a_{\text{Ag+b}(pzc)}}{a_{\text{Ag+s}(pzc)}} = 0. \quad (8)$$

Kako je broj iona adsorbiranih na površinu neznatno manji u usporedbi s brojem iona u ionskoj kristalnoj strukturi, možemo pretpostaviti da su aktiviteti  $\text{Ag}^+$  iona kod nabijenih i nenabijenih čvrstih površina jednaki

$$a_{\text{Ag+s}} = a_{\text{Ag+s}(pzc)}. \quad (9)$$

Iz prethodne jednadžbe, te oduzimajući (8) od (7), dobiva se

$$\psi_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{a_{\text{Ag}+\text{b}}}{a_{\text{Ag}+\text{s}(pzc)}}, \quad (10)$$

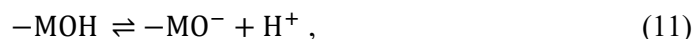
iz čega je vidljivo da se potencijal površine AgI mijenja za faktor od 59,2 mV za svaki deseterostruki porast u koncentraciji potencijal-odredbenih iona. Površinska gustoća naboja može se izračunati kao razlika količine dodanog *pdi* sustavu i količine *pdi* koja ostaje u otopini. Da bi se odredila koncentracija *pdi*-a, primjerice Ag<sup>+</sup>, može se koristiti ion selektivna Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda.

Mjerenja se rade pri različitim koncentracijama na indiferentnim elektrodama kako bi se difuzni dio električnog međupovršinskog sloja održao nepromijenjen, pri čemu se mijenjaju koncentracije potencijal-odredbenog iona.<sup>5</sup>

#### 2.1.1.4. Međupovršina metalni oksid (hidroksid)/elektrolit

Čisti se metalni oksid (u vakuumu) sastoji od metala i kisikovih atoma. U kontaktu s vodom (iz zraka ili tekuće vode), dolazi do reakcije površine metalnog oksida. Rezultat toga je površina pokrivena metalnim hidroksilnim skupinama (-MOH). Posljedica različitog kemijskog sastava unutrašnjosti i površine metalnog oksida je neprimjenjivost Nernstove jednadžbe za opis površinskog potencijala oksida.

Hidroksilirana površina metalnog oksida u kontaktu s elektrolitnom otopinom može primati ili pak otpuštati protone, ovisno o pH otopine:



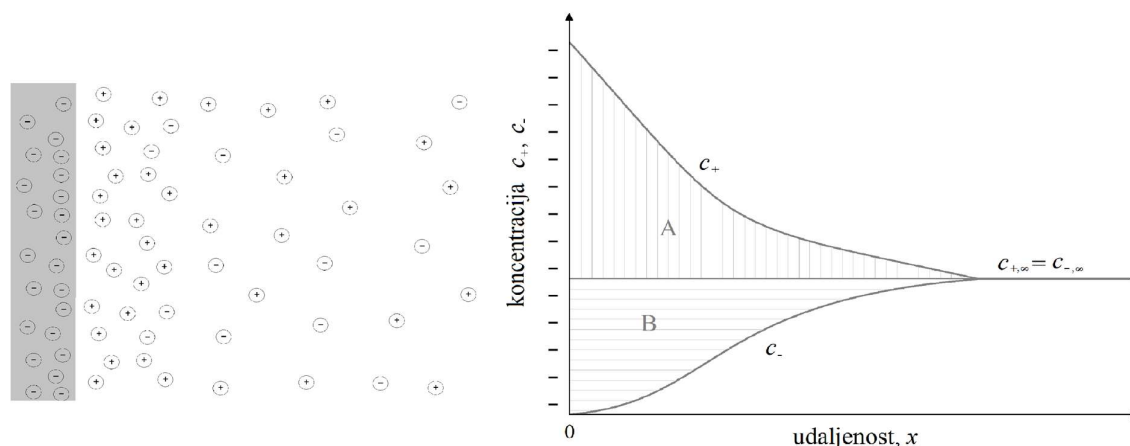
Posljedica navedenih reakcija je stvaranje negativno nabijenih -MO<sup>-</sup> ili pozitivno nabijenih -MOH<sub>2</sub><sup>+</sup> površinskih skupina. pH kod kojeg je najveći broj neutralnih -MOH skupina, a jednak broj negativno i pozitivno nabijenih skupina naziva se (prema analogiji s AgI/elektrolit sustavom) točka nultog naboja, *pzc*. Prema tome, za okside su H<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> potencijal odredbeni ioni (*pdi*).

Posljedica toga što nabijene vrste nisu sastavni dio kristalne rešetke je značajna promjena u njihovoj koncentraciji s promjenom elektrolita. Tu je onemogućena primjena jedne aproksimacije koja je korištena za sustav ionskih kristala/elektrolita. Radi se o pretpostavci da je aktivitet površinskih potencijal-odredbenih iona nezavisan o površinskom naboju. Zbog toga kod sustava metalni oksid/elektrolit ne vrijedi Nernstova jednačnja. Konkretno, kod ionskih elektrolita je vrijedilo da se površinski potencijal mijenja za 59,2 mV za deseterostruki porast koncentracije potencijal-odredbenih iona. U ovom slučaju je taj porast značajno manji za promjenu ekvivalentnih iona, tj. jedinicu pH. Površinski naboj oksida moguće je eksperimentalno odrediti potenciometrijskim titracijama,<sup>8,9</sup> a koncentraciju H<sup>+</sup> iona u otopini moguće je izmjeriti staklenom i referentnom elektrodom.<sup>5</sup>

### 2.1.2. Električni međupovršinski sloj

U prethodnom je djelu opisano na koji način, u ovisnosti o materijalu, površina materijala može elektrostatskim interakcijama privući nabijene čestice iz elektrolitne otopine. Površina biva ili električki nabijena posjedovanjem slobodnih elektrona blizu površine ili posjeduje ionizirane kemijske skupine. Ovdje će biti opisani modeli raspodjele iona u blizini nabijene površine.

Pod ravnotežnim uvjetima, naboj na površini čvrste faze neutralizira se nabojima u susjednoj fazi. Površinski naboji zajedno s neutralizirajućim nabojima susjedne faze nazivaju se električnim površinskim slojem. Radi jednostavnosti, ovdje će se pod nazivom elektrolitna otopina smatrati vodena otopina neke soli, a čvrsta faza je površina metalnog oksida ili hidroksida. Kompromis između minimalne energije, u kojoj su svi protuioni najbliže moguće nabijenoj čvrstoj fazi, i maksimalne entropije, gdje su svi ioni homogeno distribuirani, rezultira minimalnom Gibbsovom energijom. Prema tom principu, raspodjela iona kao funkcija udaljenosti  $x$  od površine prikazana je na slici 1.b. Prikazana površina čvrste faze je negativnog naboja pa  $EIL$  sadrži suvišak kationa i manjak aniona. Površina ispod funkcije koja opisuje broj kationa i osi apscise (udaljenost od površine čvrste faze) jednaka je površini iznad funkcije koja opisuje broj aniona i osi apscisa radi zadovoljavanja principa elektroneutralnosti. Naboj  $Q_0$  na površini ( $x = 0$ ) može se odrediti titracijom potencijal-odredbenih iona. Nakon definiranja referentne točke (najčešće  $pzc$ ), apsolutna vrijednost može biti dodijeljena površinskom naboju.



Slika 1. Distribucija protuiona i koiona u EIL a) shematski b) površina ispod odnosno iznad krivulja odgovara broju (koncentraciji) pojedinih iona.

Često se umjesto naboja koristi veličina gustoća naboja  $\sigma$ , tj. naboj po jedinici površine. Tu je veličinu moguće definirati kao:

$$\sigma_0 = \sum_{cdi} z_{cdi} F \Gamma_{cdi}, \quad (13)$$

gdje je  $\Gamma_{cdi}$  površinski suvišak potencijal-odredbenih iona,  $z_{cdi}$  odgovarajuće valencije iona, a  $F$  je Faradeyeva konstanta. Iz jednadžbe (13) slijedi da je za deprotonirane površine:

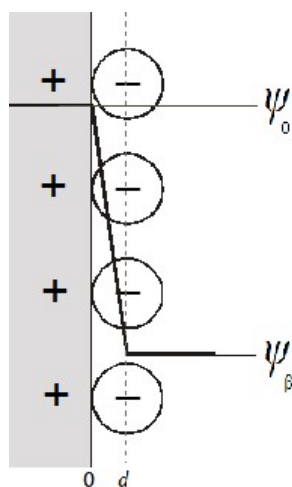
$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}). \quad (14)$$

Površinski naboj može biti analiziran i u kontekstu skupina koje se titiraju u različitim pH područjima. To omogućuje analizu skupina koje se podvrgavaju titiranju, tj. određivanju njihove brojnosti.<sup>10</sup> U nastavku je objašnjen razvoj teorije električnog međupovršinskog sloja.

#### 2.1.2.1. Molekulski kondenzator

Molekulski kondenzator je najjednostavniji model EIL. Opisuje se prema prikazu na slici 2. Granica čvrste i tekuće faze je na  $x = 0$ , te sadržava sve površinske naboje. Svi protuioni su na udaljenosti  $x = d$ . U stvarnosti, takva situacija bila bi moguća samo u slučaju kada bi

elektrostatske interakcije tih naboja na površini bile toliko jake da isključuju termičko gibanje i privlače protuione na najmanju moguću udaljenost, sa ili bez hidratacijske sfere oko njih.



Slika 2. Model molekuskog kondenzatora.

Udaljenost je određena radijusom iona, bez obzira jesu li akvatizirani. Prema tome bi se funkcija potencijala mogla dobiti integracijom od  $x = 0$  do  $x = d$ , što daje:

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = -\frac{\sigma_0}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (15)$$

Podrazumijevajući da pri konstantnoj gustoći naboja  $\sigma_0$ ,  $\psi(x)$  pada linearno s  $x$ . Iz modela slijedi:

$$\psi(x) = -\frac{\psi_0}{d}x + \psi_0, \quad (16)$$

prema tome

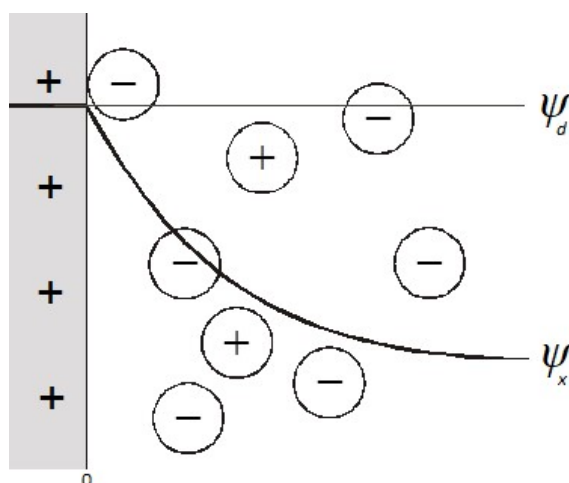
$$\frac{\sigma_0}{\psi_0} = -\frac{\epsilon\epsilon_0}{d}. \quad (17)$$

Dobivena je jednačba kapaciteta pločastog kondenzatora kojem je udaljenost između dviju ploča  $d$ , što zapravo objašnjava ime modela.<sup>10</sup>



## 2.1.2.2. Difuzni dvosloj

Slika 3. reprezentira ideju modela difuznog dvosloja poznatog kao i Gouy-Chapmanov sloj. Ponovno je prikazana međupovršina na  $x = 0$ . U ovom slučaju, površina privlači protuione, no oni su podložni i termičkom gibanju. Prva sila utječe na način da nagomilava ione na površini, a druga ih raspršuje. Koioni su podvrgnuti djelovanju istih sila, sa suprotnim učinkom.



Slika 3. Model difuznog dvosloja.

Rezultantna raspodjela iona dana je Boltzmannovom jednadžbom:

$$c_i(x) = c_{i,\infty} e^{\frac{-z_i F \psi(x)}{RT}}, \quad (18)$$

pri čemu je  $c_i$  koncentracija iona  $i$ , a  $c_{i,\infty}$  koncentracija iona  $i$  u otopini, daleko od površine.

Prostorna gustoća naboja  $\rho(x)$  na otopinskoj strani električnog dvosloja posljedica je suviška protuiona i manjka koiona,

$$\rho(x) = F \sum_i z_i c_i(x). \quad (19)$$

Obje vrste iona se smatraju točkastim nabojima, bez volumena; tako da se difuzna distribucija promatra do same granice čvrste faze, tj. pri  $x = 0$ .

Kombinacijom jednadžbi (15), (18) i (19), nakon integracije, za simetrične elektrolite vrijedi:

$$\tanh\left(\frac{zF\psi(x)}{4RT}\right) = \tanh\left(\frac{zF\psi_0}{4RT}\right) e^{-\kappa x}. \quad (20)$$

U slučaju manjih potencijala, točnije za  $|zF\psi/4RT| < 0,5$  prethodna jednadžba može se reducirati na:

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x}. \quad (21)$$

U prethodne dvije jednadžbe,  $\kappa$  je recipročna Debyeova duljina, veličina povezana s ionskom jakošću, za simetrične elektrolite:

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 c_i z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}. \quad (22)$$

Prema jednadžbi (22), Debyeova duljina ( $\kappa^{-1}$ ) zapravo je jednaka duljini preko koje potencijal padne s  $\psi_0$  do  $\psi_0/e$ . Prema konvenciji, ta se udaljenost smatra debljinom električnog dvosloja. Iz jednadžbe (21) slijedi da vrijednost  $\psi(x)$  naglo pada, drugim riječima, debljina dvosloja se smanjuje kako raste ionska jakosti otopine.

Gustoća difuznog naboja u otopinskoj strani dvosloja od dobiva se zbrajanjem svih suprotnih naboja

$$\sigma_d = \int_{x=0}^{\infty} \rho(x) dx. \quad (23)$$

Koristeći  $\rho(x)$  iz jednadžbe (15) i supstituirajući s izrazom (23), rezultat nakon integracije je:

$$\sigma_d = -\varepsilon \varepsilon_0 \left\{ \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=\infty} - \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \right\}, \quad (24)$$

a zbog toga što je  $\left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=\infty} = 0$ ,

$$\sigma_d = -\varepsilon\varepsilon_0 \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=\infty}. \quad (25)$$

Faktor  $\left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=0}$  može se dobiti iz jednadžba broj (20) i (21). Za relativno male potencijale gdje je primjenjiva jednadžba (20),

$$\left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=\infty} = -\kappa\psi_0, \quad (26)$$

i prema tome

$$\sigma_d = -\varepsilon\varepsilon_0. \quad (27)$$

Zbog sveukupne elektroneutralnosti električnog dvosloja vrijedi:

$$\sigma_0 = -\sigma_d = \varepsilon\varepsilon_0\kappa\psi_0. \quad (28)$$

Za kapacitet (po jedinici međupovršine) dvosloja, definiranoj kao  $\sigma_0/\psi_0$ , za male potencijale vrijedi:

$$\frac{\sigma_0}{\psi_0} = \varepsilon\varepsilon_0\kappa. \quad (29)$$

Prema jednadžbi (29) vrijednost potencijala Nernstovske površine  $\psi_0$  varira linearno s  $\ln c_{cdi}$  gdje je konstanta proporcionalnosti  $RT/z_{cdi}F$ . Prema tome, iz nagiba titracijske krivulje moguće je prosuditi o primjenjivosti Nernstove jednadžbe na sustav.

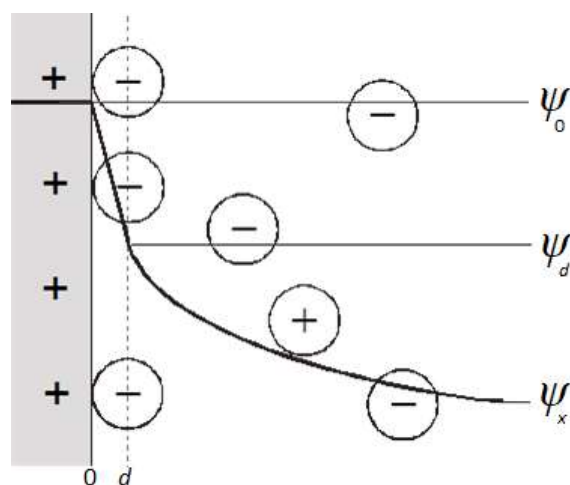
Pri konstantnim  $\psi_0$ ,  $\sigma_0$  raste s porastom  $\kappa$ , tj. porastom koncentracije elektrolita u otopini. Jednako tako, pri konstantnoj  $\sigma_0$ ,  $\psi_0$  je niži nego kod većih ionskih jakosti. Ta međuovisnost između  $\sigma_0$  i  $\psi_0$  je vidljiva u porastu nagiba titracijske krivulje pri višim ionskim jakostima.

Točka nultog naboja (*pzc*), gdje je prema definiciji  $\sigma_0 = 0$  i prema tome  $\psi_0 = 0$ , je nepromjenjiva s obzirom na ionsku jakost. Iz tog razloga je *pzc* često definirana kao sjecište eksperimentalno određenih titracijskih krivulja pri različitim ionskim jakostima.

Model difuznog Gouy-Chapmanovog dvosloja relativno točno vrijedi za sustave s nižim površinskim potencijalima ( $<$  nekoliko desetaka mV) i nižim koncentracijama elektrolita ( $< 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ ). No, kod viših površinskih potencijala i ionskih jakosti samo je vanjski dio moguće opisati ovim modelom, a unutarnji dio, bliži površini, slični molekularnom kondenzatoru – te su dvije slike integrirane u Gouy-Chapman-Sternovom modelu.<sup>10</sup>

### 2.1.2.3. Gouy-Chapman-Sternov model

Stern je modificirao difuzni model dodajući konačan volumen ionima koji se na taj način mogu adsorbirati specifično. Rezultat je dvosloj sastavljen od unutarnjeg djela koji slični molekularnom kondenzatoru i vanjskog koji poprima svojstva difuznog modela.



Slika 4. Gouy- Chapman-Sternov model.

Kada nema prisutnih specifično vezanih iona, postoji nenabijeni sloj, tzv. Sternov sloj. Počinje od površine te se nastavlja do  $x = d$ , gdje je  $d$  udaljenost najbližeg pristupa kvatiziranog iona površini. U tom slučaju, specifična adsorpcija površinskih naboja  $\sigma_0$  je djelomično kompenzirana nabojem dehidratiranih iona koji su locirani pri  $x = m$ ,  $\sigma_m$  i djelomično difuzno distribuirani nabojem  $\sigma_d$ ,

$$\sigma_0 = -(\sigma_m + \sigma_d) . \quad (30)$$

Kao u molekularnom kondenzatoru  $\psi(x)$  pada linearno u regiji od  $0 < x < m$  i  $m < x < d$ :

$$\psi_0 - \psi_m = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon_m \varepsilon_0} m, \quad (31)$$

i

$$\psi_m - \psi_d = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon_m \varepsilon_0} (d - m). \quad (32)$$

Komplikacija pri računanju tih razlika potencijala je nesigurnost u određivanju vrijednosti  $\varepsilon_m$  i  $\varepsilon_s$  (dielektrične konstante u intervalima  $0 < x < m$  i  $m < x < d$ ) i u manjoj mjeri, određivanje vrijednosti  $m$  i  $d$ . Te su vrijednosti, za  $m$  i  $d$ , aproksimirane kao radijusi samog i hidratiranog protuiona. Radijusi su u subnanometarskom području, tj. usporedivi su s debljinom sloja kojeg tvore molekule vode akvatizirajući površinu čvrste faze. Iz toga je očekivano da su vrijednosti  $\varepsilon_m$  i  $\varepsilon_s$  mnogo manje nego u ostatku vodene otopine ( $\varepsilon = 80$  za vodu pri  $20^\circ\text{C}$ ). Razumne procjene vrijednosti  $\varepsilon_m$  i  $\varepsilon_s$  su u području od 5 do 20.

Bez adsorpcije specifičnih iona  $\sigma_0 = -\sigma_d$ , te u slučaju specifične adsorpcije  $\sigma_m = -(\sigma_0 + \sigma_d)$ . Analogno izrazu (28) slijedi da u nedostatku, odnosno prisutnosti specifične adsorpcije za niske vrijednosti  $\psi_d$  vrijedi:

$$\sigma_0 = -\varepsilon \varepsilon_0 \kappa \psi_0, \quad (33)$$

i

$$\sigma_0 + \sigma_m = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \psi_0. \quad (34)$$

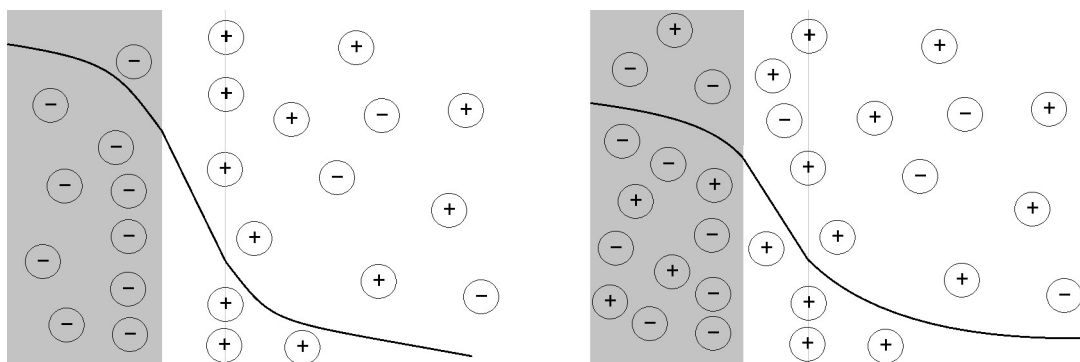
Za difuzni dio dvosloja,  $x \geq d$ ,  $\psi(x)$  pada eksponencijalno:

$$\psi(x) = \psi_d e^{-\kappa(x-d)}, \quad (35)$$

Prema tome,  $\psi(x)$  je moguće odrediti za čitav dvosloj ukoliko su poznati  $\sigma_0$  i  $\sigma_d$ . Pokazano je u uvodnom djelu poglavlja da se  $\sigma_0$  može odrediti titracijom i da je  $\sigma_d$  moguće aproksimirati s  $\sigma_{ek}$  za glatke površine. Potrebna je samo još ionska jakost za određivanje  $\kappa$ .

Kao što je bilo prije spomenuto,  $\psi_d$  je moguće poistovjetiti s elektrokinetičkim potencijalom za glatke površine. Primijećeno je da je kod većine uvjeta potencijal pada većim

dijelom Sternova sloja, tj.  $\psi_d$  je mnogo manji od  $\psi_0$ . U dosadašnjim modelima, modelu molekuskog kondenzatora i modelu difuznog dvosloja, pretpostavljeno je da je naboj čvrste faze lociran na ravnoj površini. Kod različitih međupovršina te pretpostavke ne vrijede. Primjerice, kod bioloških membrana i površina polimera, naboj se može nalaziti i na nekoj dubini u čvrstoj fazi. Osim toga, čvrsta faza može imati poroznu strukturu sličnu gelu u koju mogu ući molekule vode, koioni i protuioni. Takav je slučaj kod zida bakterijskih stanica te se ti primjeri *EIL* nazivaju porozni međupovršinski slojevi.



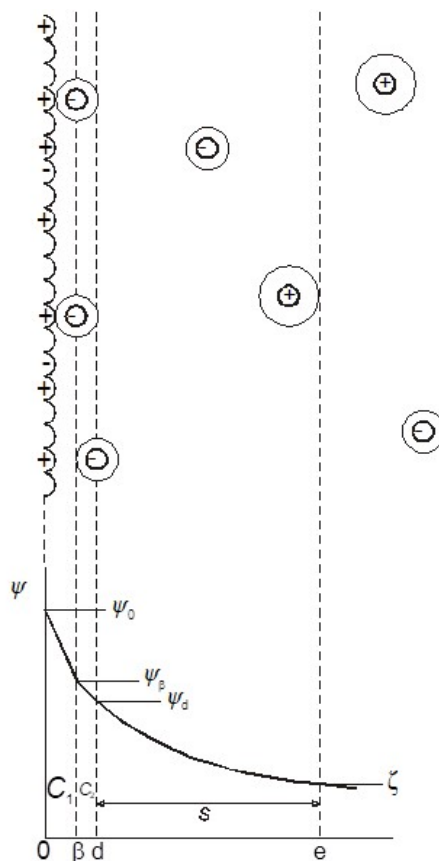
Slika 5. Električni dvosloj s poroznom čvrstom površinom (a) bez apsorpcije protuiona (b) s apsorpcijom protuiona

Na slici 5.(a) prikazana je (negativno nabijena) površina čiji naboj je distribuiran u površinskoj regiji krutine. Na slici 5.(b) površinski se naboji nalaze na različitim udaljenostima od površine, ali i protuioni (i koioni) ulaze u tu fazu. U drugom slučaju naboj  $\sigma_d$  je niži od prvog, no može biti i mnogo veći, ali je površinski potencijal  $\psi_0$  niži kako je  $\sigma_0$  većinom zasjenjena protunabojima čvrste faze. Nadalje, kod slike 5(b) pad potencijala u molekularnom kondenzatoru je manjeg nagiba, no u slučaju 5(a) jednostavno zato što je gustoća naboja reducirana na  $(\sigma_0 - \sigma_c)$ ,  $\sigma_c$  je gustoća naboja s protunabojima koji su ušli u čvrstu fazu. Uzimajući u obzir te modifikacije,  $\psi(x)$  na otopinskoj strani poroznog dvosloja može se izračunati primjenom jednog ili više prikladnih modela.

Računanje potencijala u krutinama zahtjeva poznavanje raspodjele naboja u toj fazi, što ovisi o više parametara. Jedan od parametara su i jedan materijalna svojstva zbog čega je teško predvidjeti općenita svojstva.<sup>10</sup>

## 2.1.2.4. Model električnog trosloja

U dosadašnjem razmatranju električni međupovršinski sloj prikazan je električnim dvoslojem, no u literaturi je poznat i model električnog trosloja. Model počiva na nekoliko pretpostavki. Prva pretpostavka je da je permitivnost cijele međupovršine konstantna te jednaka permitivnosti ostatka otopine. Nadalje, pretpostavlja se da je raspodjela naboja homogena, što zahtjeva konstantan potencijal ravnine paralelnoj površini. Ta se pretpostavka obistinjuje kada su udaljenosti između iona istog reda veličine, tj. kad su ioni distribuirani u međupovršinskom sloju odvojeni od površine za udaljenost veću nego što je udaljenost između dviju nabijenih površinskih grupa. Slika 6. je shematski prikaz električnog međupovršinskog sloja za jednostavan slučaj metalnog oksida u vodenoj otopini „neutralnog” elektrolita. „Neutralan” elektrolit je onaj čiji ioni ne stvaraju kemijske veze s površinskim mjestima. Slika prikazuje pozitivan površinski naboj, tj. međupovršinu s većim brojem pozitivno nabijenih skupina. To je stanje karakteristično za niže vrijednosti pH, tj. ispod točke nultog naboja. Vrijedi spomenuti da većina amfoternih skupina ostaje nenabijena.



Slika 6. Model električnog trosloja.

Slika 6. je u skladu s generalnim modelom koji su prvotno predložili Leckie i suradnici,<sup>11</sup> koji je poznat i pod nazivom model električnog trosloja (engl. *Triple Layer Model, TLM*). Prva ploha je na površini čvrste tvari i naziva se nultom ili 0-plohom. U toj se plohi nalaze centri površinskih naboja, stvoreni interakcijama s potencijal-odredbenim ionima. Potencijal koji utječe na stanje nabijenih skupina u nultoj plohi označava se  $\psi_0$ . Druga ploha je  $\beta$ -ploha u kojoj su centri asociranih protuiona i karakterizira je potencijal  $\psi_\beta$ . Udaljenost  $b_1$ , tj. udaljenost te plohe od 0-plohe određena je dimenzijama hidratiziranih iona. U području između 0-plohe i  $\beta$ -plohe pretpostavlja se da potencijal pada linearno udaljavanjem od čvrste površine. Pretpostavka je bazirana na konceptu konstantnog kapaciteta s dielektrikom, koji se nalazi između njih, kako su 0-ploha i  $\beta$ -ploha paralelne. Prema tome se definira kapacitet (po površini) prvog kondenzatora,  $C_1$ , kao:

$$C_1 = \frac{\varepsilon_1}{b_1}, \quad (36)$$

gdje je  $\varepsilon_1$  permitivnost prvog sloja, tj. prostora između 0-plohe i  $\beta$ -plohe. U sloju pored čvrste površine, može se očekivati strukturiranje molekula vode zbog čega je potrebno uračunati smanjenje permitivnosti u odnosu na ostatak otopine. Problem je nepoznata vrijednost  $\varepsilon_1$ . Ipak, vrijednost  $C_1$  se često smatra ugodivim parametrom tako da problem može biti odražen u vrijednosti  $b_1$ , koja je na relativnoj skali ukoliko se koristi otopinska permitivnost. U interpretaciji konačnih rezultata, pretpostavljen linearni pad potencijala u prvom sloju ne utječe na konačni rezultat. Područje interesa u ovom slučaju su zapravo vrijednosti potencijala  $\psi_0$  i  $\psi_\beta$ . Njihov odnos je moguće zapisati kao:

$$\psi_0 = \frac{\sigma_0}{C_1} + \psi_\beta, \quad (37)$$

gdje je  $\sigma_0$  gustoća naboja površine 0-ravnine. Treća ploha ili  $d$ -ploha je na rubu difuznog sloja, te je karakterizirana potencijalom  $\psi_d$ . Generalno se može pretpostaviti da  $\beta$ -ploha i  $d$ -ploha omeđuju drugi kondenzator, kapaciteta (po površini)  $C_2$ . Postojanje drugog kondenzatora bazirano je na pretpostavci da ioni iz  $d$ -plohe ne mogu prijeći u  $\beta$ -plohu. Ta je pretpostavka smisljena ukoliko se  $d$ -ploha smatra identičnom s elektrokinetičkom kliznom plohom ili  $e$ -plohom karakteriziranom  $\zeta$ -potencijalom, tj.  $\psi_d = \zeta$ , zato što interpretacija



površinskog naboja zahtjeva uvjet  $|\psi_\beta| > |\zeta|$ . Rješenje problema je uvođenje  $e$ -plohe koja se razlikuje od  $d$ -plohe s udaljenošću  $s$ , što čini  $|\psi_d| > |\zeta|$ , tako da je moguće koristiti aproksimaciju  $\psi_\beta \approx \psi_d$ . Prema tome, kad se koristi jednažba,

$$\psi_\beta = \frac{\sigma_\beta}{C_2} + \psi_d, \quad (37)$$

Moguće je uvesti da  $C_2 \rightarrow \infty$  tako da je pad potencijala u sloju između  $\beta$ -plohe i  $d$ -plohe nestane. Difuzni sloj počinje s  $d$ -plohom, i teoretski taj sloj seže do beskonačnosti, zbog toga što bi svi naboji direktno vezani na površinu ( $\sigma_s$ ) trebali kompenzirati protunaboje u difuznom sloju ( $\sigma_d$ ). Za difuzni se sloj koristi prethodno predstavljena Gouy-Chapmanova teorija.

Odnos između gustoće naboja površine i potencijala na rubu difuznog sloja dan je s:

$$\sigma_s = -\sigma_d = \sqrt{8RT\varepsilon I_c} \sinh\left(\frac{\psi_d F}{2RT}\right) = -\frac{4FI_c}{\kappa} \left(\frac{\psi_d F}{2RT}\right), \quad (39)$$

gdje  $\sigma_s$  odgovara nabojima vezanim na površini i  $\sigma_d$  nabojima distribuiranim u difuznom dvosloju. Površinska gustoća naboja i potencijal u difuznom sloju se smanjuje od  $d$ -plohe u smjeru ostatka otopine. Gouy-Chapmanova teorija također opisuje odnos između potencijala na različitim udaljenostima od površine, tako da potencijal na početku difuznog sloja može biti izračunat iz elektrokinetičkog  $\zeta$ -potencijala ako se uvede koncept odvajanja elektrokinetičke klizne plohe:

$$\psi_d = \frac{2RT}{F} \ln \frac{e^{-s\kappa} + \tanh(F\zeta/4RT)}{e^{-s\kappa} - \tanh(F\zeta/4RT)}, \quad (40)$$

Interpretacija međupovršinskih ravnotežnih rezultata<sup>12,13</sup> u kliznoj plohi pretpostavljaju razmak klizne plohe oko 15 Å kad se koristi aproksimacija  $\psi_\beta \approx \psi_d$ . Koncept je koristan u teoretskom razmatranju eksperimentalnih podataka jer mjerenje elektrokinetičkog potencijala može biti dodatna informacija kod tumačenja modela međupovršine. Ideja odvajanja klizne ravnine prvi put je predložena od Eversolea i suradnika<sup>14,15</sup> prije gotovo osamdeset godina. Interpretirali su podatke o ovisnosti ionske jakosti o  $\zeta$ -potencijalu koristeći Gouy-Chapmanovu teoriju. Prethodnu jednažbu moguće je napisati u obliku:

$$\ln \tanh\left(\frac{F\zeta}{4RT}\right) = \ln \tanh\left(\frac{F\phi_d}{4RT}\right) - s\kappa. \quad (41)$$

Izraz pretpostavlja linearnost faktora  $\ln \tanh (F\zeta/4RT)$  s  $\kappa$ , pri čemu je nagib jednak udaljenosti klizne plohe. U nekim slučajevima ne postoji linearnost između ta dva faktora. Razlog tome je što vrijednost  $\psi_d$  nije konstanta već pada porastom koncentracije elektrolita,<sup>16</sup> tako da je nagib tangente uvijek viši nego vrijednost potencijala klizne ravnine. Prema tome, nelinearnost ne pretpostavlja da je koncept klizne plohe nerealističan.

## 2.2. Adsorpcija

Adsorpcija je spontana akumulacija tvari na međupovršini. Tvar na koju se adsorbira naziva se adsorbens, a tvar koja se adsorbira adsorbend. Adsorbens može biti tvar u čvrstom ili tekućem stanju, a adsorbend u tekućem ili plinovitom agregatnom stanju.

Zanimljivo je spomenuti da je većina metoda, od kojih će neke biti prikazane u nastavku, rezultat istraživanja nešto više od jednog stoljeća, no postoje naznake korištenja procesa adsorpcije iz antičkih vremena.<sup>1,2</sup>

Na koji načine se zbiva proces adsorpcije objašnjeno je u prethodnom poglavlju, uz što su predstavljene veličine kojima je moguće opisati količinu adsorbirane tvari te na koji su način su te same veličine i povezane. Tema ovog poglavlja je predstaviti matematičke modele kojima je moguće izmjeriti količine adsorbirane tvari te pomoću toga zaključiti i nešto o samom mehanizmu vezanja adsorbiranih tvari.

### 2.2.1. Langmuirova izoterma

Irvin Langmuir je prije stotinu godina, 1918. g., objavio rad u kojem je opisivao adsorpciju plinova na ravne plohe stakla, platine i stijene tinjca.<sup>18</sup> Iako se radilo o sustavu čvrsta/plinovita faza, primijećeno je da je matematički model primjenjiv i na druge sustave. U svojem prvom radu piše i općenito o adsorpcijskim modelima, gdje objašnjava nemogućnost postojanja jedne jednadžbe kojom bi se mogli opisati svi adsorpcijski sustavi, već je potrebno razvijanje različitih modela. Mjerenjem te uspoređivanjem sukladnosti rezultata s pojedinim modelima, moguće je doći do zaključka koji model najbolje opisuje dani proces adsorpcije.

Langmuirov model je zasnovan na nekoliko pretpostavki. Prva pretpostavka je da u ravnotežnom stanju otopine postoji jednak broj molekula koje se istovremeno vežu i otpuštaju s površine (čvrste) tvari, tj. broj adsorbiranih molekula na površini je konstantan.



Drugo, adsorbendi se adsorbiraju u monosloju, te ne postoje interakcije među adsorbiranim česticama.

Sastav površine opisuje se površinskom koncentracijom  $\Gamma$  koja ovisi o množini adsorbirane tvari  $n_s$  i ukupnom površinom  $S$ .

$$\Gamma = \frac{n_s}{S}. \quad (43)$$

Iduća je pretpostavka da je brzina adsorpcije proporcionalna slobodnoj površini adsorbensa,  $S$  i koncentraciji molekula u otopini,  $c$ .

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} c S (1 - \alpha L \Gamma). \quad (44)$$

Koeficijent brzine adsorpcije  $k_{\text{ads}}$  je zapravo konstanta proporcionalnosti,  $a$  je površina koju zaposjeda jedna adsorbirana molekula, a  $L$  je Avogadrova konstanta.

Brzina desorpcije proporcionalna je zauzetoj površini adsorbensa

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} S \alpha L \Gamma, \quad (45)$$

gdje je  $k_{\text{des}}$  koeficijent brzine desorpcije. U ravnoteži, brzina adsorpcije jednaka je brzini desorpcije. Koncentracija adsorbenda  $c_{\text{eq}}$  u otopini i prema tome površinska koncentracija adsorbenda se ne mijenjaju. Konstanta adsorpcijske ravnoteže  $K$  jednaka je omjeru koeficijentata brzina adsorpcije i desorpcije, te možemo zapisati:

$$K = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} = \frac{S \alpha L \Gamma_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}} S (1 - \alpha L \Gamma_{\text{eq}})} = \frac{\alpha L \Gamma_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}} (1 - \alpha L \Gamma_{\text{eq}})}. \quad (46)$$

Ako se prethodna jednadžba podijeli s  $\alpha L$ , te uvede pojam najveće moguće površinske koncentracija adsorbenda  $\Gamma_{\text{max}}$  čija je definicija:

$$\Gamma_{\text{max}} = \frac{n_{\text{max}}}{S} = \frac{n_{\text{max}}}{\alpha n_{\text{max}} L} = \frac{1}{\alpha L}, \quad (47)$$

moguće je zapisati izraz za konstantu ravnoteže adsorpcije kao:

$$K = \frac{\Gamma_{\text{eq}}}{c_{\text{eq}} (\Gamma_{\text{max}} - \Gamma_{\text{eq}})}, \quad (48)$$

odnosno u lineariziranom obliku,

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{eq}}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}}} + \frac{1}{Kc_{\text{eq}}\Gamma_{\text{max}}}. \quad (49)$$

Iz jednadžbe (49) je moguće dobiti vrijednosti  $K$  i  $\Gamma_{\text{max}}$  iz ovisnosti površinske ravnotežne koncentracije adsorbenda o ravnotežnoj koncentraciji.

Analizirajući uvjete Langmuirove izoterme, moguće je modificirati prvotni izraz tako da se jednadžbi (49) doda izraz za elektrostatske interakcije. Taj se dodatak može smatrati ili ispravkom za konstantu ravnoteže ili kao koeficijent aktiviteta adsorbiranih nabijenih vrsta. Proširena Langmuirova izoterma tada glasi:

$$\frac{1}{\Gamma_i} = \frac{1}{\Gamma_{\text{max}}} + \frac{1}{\Gamma_{\text{max}}K_i e^{-z_i F \phi_a / RT} a_i}, \quad (50)$$

gdje je  $a_i$  aktivitet vrsta  $i$  koje se adsorbiraju u otopini,  $z_i$  je njihov naboj,  $\Gamma_i$  je površinska koncentracija adsorbiranih vrsta  $i$ ,  $\psi_a$  potencijal površine nastao nakon adsorpcije vrste  $i$ . Kod interpretacija eksperimenata mjerenja adsorpcije, koriste se elektrokinetički podaci za procjenu  $\psi_a$  koristeći aproksimaciju da je  $\psi_a \approx \psi_d$ . Na taj način se  $\psi_d$  računa iz  $\zeta$ -potencijala pomoću izraza (39). Time su uspješno opisana i neka mjerenja.<sup>19,20</sup> Ipak, proširena Langmuirova izoterma ne daje informaciju o molekulskoj razini, tj. ne smatra aktivne površinske skupine reaktantima, već samu površinu.

### 2.2.2. Freundlichova izoterma

Iako nosi ime jednog znanstvenika, osim Hermana Freundlicha, istraživali su je i Jacob Bemmelen (čija je osnovna ideja) i Carl Boedeker koji ju je prvi put koristio<sup>21</sup> 1859. g. Freundlich ju je kasnije više istraživao<sup>22</sup> i popularizirao<sup>23</sup> zbog čega se zadržalo samo njegovo ime.

Freundlichov model u originalu je bio empirijska jednadžba, a kasnije je napisan i termodinamički izvod.<sup>24</sup> Temeljio se na dvije pretpostavke: prva, da adsorpcijska mjesta adsorbensa imaju različite energije i druga, da se adsorpcija adsorbenda na mjesta istih energija može opisati Langmuirovom jednadžbom izoterme.

Klasična Freundlichova jednačba glasi:

$$\Gamma_{\text{eq}} = \alpha c_{\text{eq}}^{-1/\beta}, \quad (51)$$

gdje je  $\Gamma_{\text{eq}}$  površinska koncentracija adsorbenda, koeficijent  $\alpha$  povezan je s konstantom adsorpcijske ravnoteže, dok koeficijent  $\beta$  ukazuje na asocijaciju, odnosno disocijaciju adsorbiranih molekula (po vrijednosti može biti manji ili veći od jedan), a  $c_{\text{eq}}$  je ravnotežna koncentracija adsorbenda. Najčešći razlog nemogućnosti opisivanja sustava Freundlichovom jednačbom je nezadovoljavanje druge pretpostavke koja kaže da se adsorpcijska mjesta istih energija mogu opisati Langmuirovom jednačbom.

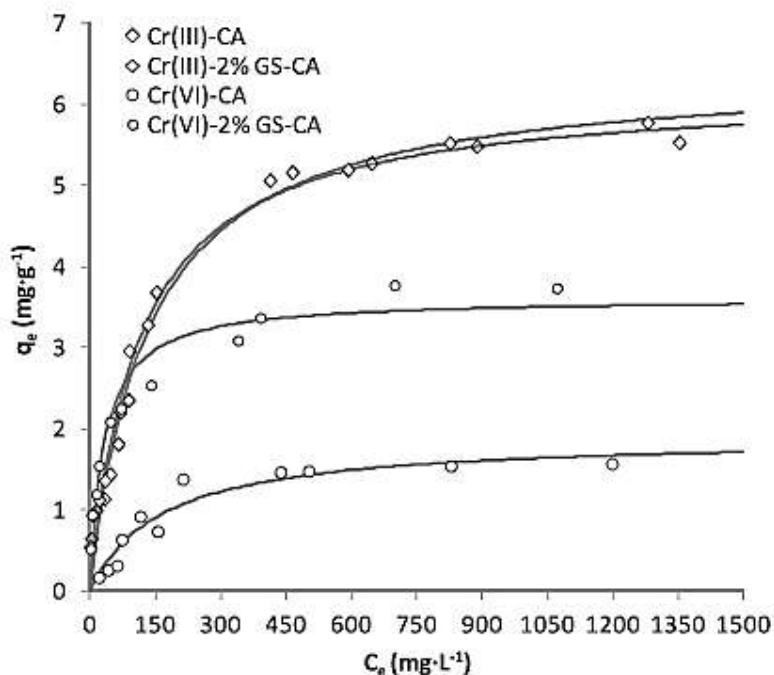
### 2.2.3. Adsorpcija teških materijala na biomaterijale

U dosadašnjem tekstu predstavljene su modeli električnih međupovršinskih slojeva te nekoliko najčešćih metoda mjerenja adsorpcija. Kao zaključak, bit će predstavljeno jedno istraživanje<sup>25</sup> u kojem je skupina znanstvenika pokušavala pronaći dobar adsorbens za uklanjanje teških metala iz industrijski otpadnih voda.

Kao dobar adsorbens tražili su materijale koji su dostupni u okolini odlučivši se za otpadne biomaterijale. Nadalje, izvor zagađenja su pronašli u industrijskim otpadnim vodama. Konkretno se radilo o vodama koje su preostale nakon čišćenja aparature za procese galvanizacije. Istraživanja su provedena za adsorpciju toksičnog Cr(VI) i potencijalno toksičnog Cr(III) na stapke grožđa<sup>26</sup> (i ljuske kave<sup>27</sup>), a kasnije i mljevene stapke grožđa u kapsulama od algi.<sup>25</sup>

Analizirajući prah stapki grožđa, utvrđen(a) je *pzc* pri pH = 5. Mjerena je adsorpcija u ovisnosti o pH te je ustanovljeno da su najbolji rezultati kod početnog pH = 3. Pretpostavljen je mehanizam vezanja kroma u tri koraka. U prvom koraku se adsorbirao Cr(IV), u drugom se reducirao u Cr(III), i konačno, u trećem se adsorbirao Cr(III). Primijetili su da je za taj proces bitna visoka koncentracija H<sup>+</sup> iona koja se, sudjelovanjem u reakciji, smanjuje s vremenom.

Mjerena je ovisnost koncentracije adsorbiranog Cr(III) i Cr(VI) u ovisnosti o koncentraciji otopine te su rezultati bili prikazani Langmuirovim izotermama. Tumačenjem izoterma, došli su do sljedećih zaključaka: zamijećeno je da do adsorpcije Cr(III) dolazi u velikoj mjeri kod praznih kapsula, pretpostavljajući mehanizam ionske izmjene Cr(III) s Ca(II) (kasnije potvrđeno i atomskom spektroskopijom). Razlika u vezanju Cr(III) s obzirom na sastav kapsula, utvrđena je tek kod velikih koncentracija Cr(III) te se pretpostavlja da se tada javlja drugi mehanizam vezanja, s nekim drugim aktivnim skupinama. Konačno, potvrđeno je da je adsorpcija Cr(IV) mnogo bolja kod kapsula obogaćenih prahom mljevenih stapki grožđa nego što je slučaj kod praznih kapsula.



Slika 7. Langmuirove izoterme adsorpcije Cr (III) i Cr(IV) za prazne kapsule alga (CA) i kapsule s 2% mljevenih stapki grožda (GS-CA).25

Također, može se zamijetiti da se pojmovi koji su predstavljeni u radu, i objašnjeni na vrlo jednostavnim sustavima, mogu primijeniti i za one mnogo kompleksnije. Velik značaj kod tumačenja rezultata imale su Langmuirove izoterme pomoću kojih je protumačena ovisnost adsorpcije o koncentracijama otopina Cr(VI) i Cr (III). Nadalje, na površinama koje su bogate raznovrsnim skupinama, bilo je moguće razlikovati pojedine stupnjeve adsorpcije (Cr(III) kod nižih i viših koncentracija), što je bilo spomenuto i u samom uvodu o električnom međupovršinskom sloju (vidi odlomak 2.1.2.). Ipak, kako se radi o vrlo kompleksnom sustavu (čvrsta faza su organske tvari s velikim brojem različitih skupina), mehanizmi vezanja nisu još dovoljno razjašnjeni za opis međupovršine nekim od navedenih modela.



### § 3. LITERATURNI IZVORI

1. E. Robens, S.A.A. Jayaweera, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **32** (2014) 425-442.
2. A. Dabrowski, *Adv. Colloid. Interfac.*, **93** (2001) 135-224.
3. D. C. Gragmae, *Chem. Rev.* **41** (1947) 441.
4. P. Delagay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley-Interscience, New York, 1965.
5. M. Kosmulski et al., u N. Kallay (ur.), *Interfacial Dynamics*, Vol. 88, Marcel Dekker, Inc, New York, 2000, str. 165-169.
6. B. H. Bijsterbosch, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* **9** (1978) 147.
7. R. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, New York, 1981.
8. J. Lyklema, T. G. Overbeek, *J. Colloid Interface. Sci.*, **16** (1961) 595.
9. J. Lyklema, *J. Electroanal. Chem.*, **37** (1972) 53.
10. W. Norde, *Colloids and Interfaces in Life Sciences*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, str. 139-156.
11. J. A. Davis. R. O. James, J. O. Leckie, *J. Colloid Interf. Sci.*, **63** (1978) 480.
12. R. Torres, N. Kallay, E. Matjević, *Langmuir*, **4** (1988) 178.
13. D. Kovačević, I. Kobal, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta*, **71** (1998) 1139.
14. W.G. Eversole, P. H. Lahr, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 530.
15. W.G. Eversole, P. H. Lahr, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 798.
16. M. A. Blessa, N. Kallay, *Adv. Colloid Interf.*, **28** (1988) 111.
17. N. Kallay et al. U N. Kallay (ur.), *Interfacial Dynamics*, Vol 88, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, str. 139-156.
18. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40** (1918) 1461.
19. N. Kallay, E. Matjević, *Langmuir*, **1** (1985) 195.
20. Y. Zahng, N. Kallay, E. Matjević, *Colloid Surface*, **12** (1980) 201.
21. C. Boedecker, *J. Landw.*, **7** (1859) 48.
22. H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, 1926.
23. H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Leipzig, 1930.
24. J. Zeldowitsch, *Acta Physicochim.*, **1** (1934) 961.
25. C. Escudero, N. Fiol, I. Villaescusa, J. C. Bollinger, *Arab. J. Chem*, **10** (2017) 1293-1302
26. N. Fiol, J. Poch, I. Villaescusa, *J. Water Process Eng.* **11** (2016) 143-151
27. C. Liu, N. Fiol, J. Poch, I. Villaescusa, J. C. Bollinger, *Arab. J. Chem*, **10** (2017) 1293-1302.