5. Adsorpce na mezifázi

Adsorpce je proces spočívající v hromadění plynné látky ze směsi plynů nebo rozpuštěné látky v kapalině (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu) účinkem mezi povrchových přitažlivých sil. Celkový počet adsorpčně aktivních míst na povrchu adsorbátu bývá omezen. Při konstantní teplotě adsorpční děj popisujeme tzv. „adsorpční izotermou“. Adsorpce má významnou roli v četných chemických i biochemických procesech. Příkladem mohou být některé heterogenní reakce, kterým předchází adsorpce částic na mezifázovém rozhraní, nebo kumulace látky na buněčné stěně před jejím transportem do buňky.

5.a. Stanovení parametrů adsorpční izotermy v soustavě methylenová modř - voda - aktivní uhlí

Modelovým příkladem fyzikální adsorpce rozpuštěné látky v kapalině na fázovém povrchu pevné látky může být adsorpce barviv na aktivní uhlí působením Van der Waalsových přitažlivých sil. Adsorpční izotermou je v tomto případě závislost množství adsorbovaného barviva n_a na jeho rovnovážné koncentraci c v roztoku.

Při adsorpci methylenové modři na aktivním uhlí je ustavena rovnováha mezi jejím zastoupením na povrchu a v roztoku teprve po *24* hodinách. Volíme-li však stejné navážky adsorbentu, lze získat již po *30* minutách třepání hodnoty, které umožní zachytit izotermu prakticky shodnou se skutečnou rovnovážnou izotermou.

Teoretický popis adsorpce vychází z různých modelů adsorpčního děje, které vedou k matematicky odlišným závislostem. Nejznámější jsou:

Langmuirova izoterma:

$$n_a = n_{a,\max.} \cdot \frac{\omega c}{(1+\omega c)} \qquad (5.1.)$$

kde $n_{a,max}$ má význam maximálního naadsorbovaného množství, ω je tzv. adsorpční koeficient, který odpovídá převrácené hodnotě koncentrace, při níž je dosaženo poloviční stupně pokrytí, $n_a = n_{a,max} / 2$.

Freundlichova izoterma:

$$n_a = k \cdot c^{(1/n)} \qquad (5.2.)$$

kde k a n jsou empirické konstanty odlišné pro různé adsorpční soustavy.

Temkinova izoterma:

$$n_a = k_1 \cdot \ln(k_2 c) \qquad (5.3.)$$

kde k_1 a k_2 jsou empirické konstanty Temkinovy izotermy pro popisovanou adsorpční soustavu.

Každá z uvedených izoterem má tvar *y=f(x)*, kde nezávisle proměnnou *x* je rovnovážná koncentrace *c,* závisle proměnnou n_a je hmotnost adsorbovaného barviva na jednotku hmotnosti sorbentu . V každém ze vztahů (5.1.) (5.3.) vystupují dvě empirické konstanty (dva adsorpční parametry). Pro každý typ adsorpční izotermy lze zjistit adsorpční parametry závislosti například některým ze dvou následujících způsobů.

POSTUP 1 (POUŽITÍ NELINEÁRNÍ REGRESE): Optimálně proložíme experimentálně naměřené adsorpční izotermy předpokládanou nelineární teoretickou adsorpční izotermou. Jednou z dostupných metod je například použití pomoci funkce „řešitel“ v programu MS-EXCEL.

POSTUP 2 (LINEARIZACE IZOTEREM): Upravíme závislosti (5.1.) až (5.3.) do linearizovaných tvarů. V případě (5.1.) získáme lineární tvar Langmuirovy izotermy:

$$1/n_a = 1/\left(n_{a,\max} \cdot \omega c\right) + 1/n_{a,\max} \qquad (5.4.)$$

z jejího tvaru plyne, že volíme-li jako nezávisle proměnnou *1/c* a jako závisle proměnnou $1/n_a$, pak je grafickým znázorněním této závislosti přímka se směrnicí $1/(n_{a,\max} . \omega)$ s úsekem na ose *y* rovným $1/n_{a,\max}$. .

Z výrazu (5.2.) lze získat zlogaritmováním lineární tvar Freundlichovy izotermy:

$$\ln n_a = \ln k + \frac{1}{n} \cdot \ln c \qquad (5.5.)$$

v souřadnicích ln na a ln c , kde k a 1/n jsou parametry Freundlichovy izotermy.

Úpravou výrazu (5.68.) získáme lineární tvar Temkinovy izotermy:

$$n_a = k_1 \ln k_2 + k_1 \cdot \ln c \qquad (5.6.)$$

v souřadnicích na a $\ln c$, kde k1 a k2 jsou parametry Temkinovy izotermy.

Vyhodnocení parametrů Freundlichovy i Temkinovy izotermy provedeme ze směrnice a úseku lineárních tvarů (5.71.) a (5.72.).

?

ÚKOL: Stanovte závislost množství adsorbovaného methylenové modři na aktivním uhlí na její rovnovážné koncentraci v roztoku za konstantní teploty (tj. adsorpční izotermu). Stanovte konstanty Langmuirovy, Freudlichovy a Temkinovy izotermy pro tuto adsorpční soustavu. Porovnejte v jednom grafu experimentální izotermu s teoretickými průběhy izoterem. Rozhodněte, která teoretická izoterma popisuje rovnováhu rozdělení methylenové modři mezi roztok a aktivním uhlí nejlépe. Jako kritérium nejlepšího proložení experimentálně naměřené závislosti použijte sumu kvadrátů odchylek experimentálních hodnot od uvažované prokládané teoretické závislosti.

✂

POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Spektrofotometr, mikrováhy, *6* baněk *(250 cm^3)*, *6* nálevek a stojan na nálevky, *6* Erlenmayerových baněk, 1 odměrná baňka *(50 cm^3)*, 1 odměrná baňka *(25 cm^3)* dělené pipety (*1*, *5*, *10* a *25 cm*^{3}), lodička na navažování, lžička, filtrační papír, aktivní uhlí, zásobní roztok *2 mg/cm*^{3} methylenové modři (CAS 122965-43-9).

POSTUP: Do *6*-ti baněk připravíme roztoky obsahující *15-28 mg* methylenové modři v *50 cm*^{3} roztoku tak, že doplníme *7,*5; *8; 9; 10*,*5; 12; 14 cm*^{3} zásobního roztoku barviva do *50 cm*^{3} vodou. Do všech roztoků přidáme přesně zvážené a přibližně stejné množství *45-90 mg* aktivního uhlí (vhodnou navážku sdělí lektor). Baňky zazátkujeme a třepeme *30 min* na třepačce tak, aby se ustavila adsorpční rovnováha. Potom odfiltrujeme každý roztok suchým filtrem. První část filtrátu (asi *20 cm*^{3}), dokud není filtrační papír barvivem nasycen, odstraníme a jímáme pouze zbylou část roztoku. Další filtrát použijeme na spektrofotometrické stanovení koncentrace.

Pro sestrojení kalibračního grafu si připravíme *50 cm*^{3} výchozího roztoku zředěním (nejlépe *1:40*) základního roztoku. Z tohoto nového standardu si připravíme *7* roztoků

obsahujících *0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25 mg* barviva v *2*5 *cm*^{3}. Při měření na fotometru odečítáme hodnoty absorbancí při vlnové délce *660 nm*. Pokud by naměřené absorbance některého z roztoků po adsorpci barviva ležely mimo kalibrační křivku roztok vhodně zředíme a nalezenou hodnotu koncentrace vynásobíme faktorem zředění. Po skončení práce pečlivě vyčistíme kyvety a nádobí alkoholem na oplach.

PROTOKOL: Kalibrační Tabulku 1 a Graf 1: závislost absorbance methylenové modři na koncentraci kalibračních roztoků [*mg*/*cm*^{3}]. **Tabulka 2:** v záhlaví sloupců: číslo roztoku, navážku aktivního uhlí v [*mg*], množství barviva v roztoku před adsorpcí a po ní v [*mg*], úbytek barviva z roztoku v [*mg*], rovnovážnou koncentraci *c* [*mg*/*cm*^{3}] odečtenou z kalibračního grafu, množství barviva adsorbované na uhlí n_a [*mg barviva/g akt. uhlí*], hodnoty *1/*n_a, *1/c*, $\ln n_a$ a $\ln c$. **Graf 2-4:** lineární závislosti *1/*n_a na *1/c* , $\ln n_a$ na $\ln c$ a n_a na $\ln c$. **Tabulka 3:** obsahující přehledně adsorpční parametry Langmuirovy, Freundlichovy a Temkinovy izotermy. **Tabulka 4:** *7-10* zvolených rovnovážných koncentrací a k nim vypočtené hodnoty n_a dle získaných teoretických závislostí. **Společný graf 5:** Experimentální závislost naadsorbovaného množství n_a [*mg/g*] na rovnovážné koncentraci *c* [*mg*/*cm*^{3}] společně se získanými teoretickými adsorpčními izotermami.

5.a-b