

**KINETYKA ADSORPCJI NA GRANICY FAZ
ROZTWÓR/CIAŁO STAŁE.
ZNACZENIE RÓWNAŃ PSEUDO-FIRST ORDER
ORAZ PSEUDO-SECOND ORDER**

ADSORPTION KINETICS
AT SOLID/SOLUTION INTERFACES.
THE MEANING OF THE PSEUDO-FIRST-
AND PSEUDO-SECOND-ORDER EQUATIONS

Wojciech Płaziński^{1,*}, Władysław Rudziński^{1,2}

¹ *Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera, Polska Akademia Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

² *Zakład Chemii Teoretycznej,
Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: wojtek_plazinski@o2.pl*

Abstract

Wstęp

1. Prezentacja równań

2. Poszukiwanie podstaw teoretycznych

3. Ogólna interpretacja

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



dr Wojciech Płaziński ukończył studia w roku 2005 roku na Wydziale Chemii UMCS w Lublinie. Pracę doktorską (2009) w pt. *Teoretyczny opis kinetyki adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe: zastosowanie statystycznej teorii transportu międzyfazowego* wykonał pod kierunkiem prof. dr hab. W. Rudzińskiego. Rozprawa została wyróżniona nagrodami: Prezesa Rady Ministrów, im. A. Zamojskiego (PTCh) oraz Dziekana Wydziału Chemii UMCS w 2010 roku. Jest dwukrotnym stypendystą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (program START 2009 i 2010). Jest autorem bądź współautorem ok. 25 publikacji w czasopismach o zasięgu między-

narodowym. Jego główne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół zagadnień związanych z adsorpcją z roztworów, teoretycznym opisem procesów biosorpcji jonów metali ciężkich oraz zastosowaniem metod modelowania molekularnego do badania wybranych układów pochodzenia biologicznego. Obecnie pracuje w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera (PAN) w Krakowie.



prof. Władysław Rudziński ukończył studia chemiczne na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w 1964 roku. W 1970 roku uzyskał tytuł doktora nauk chemicznych po ukończeniu trzyletnich studiów doktoranckich na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Jagiellońskiego. W tymże roku powrócił do Lublina, gdzie zgromadził wokół siebie grupę naukowców zainteresowanych pracami teoretycznymi w dziedzinie chemii. W 1976 roku Jego grupa badawcza uzyskała status oddzielnej jednostki naukowej pod nazwą Zakładu Chemii Teoretycznej (działającej na Wydziale Chemii

UMCS. Od 1999 roku pełni też funkcję kierownika Grupy Teorii Adsorpcji Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Był również inicjatorem powstania i jest Przewodniczącym Sekcji PTChem Fizykochemia Zjawisk Międzyfazowych. Za swoje dokonania w dziedzinie nauki był pięciokrotnie nagradzany przez Ministerstwo Edukacji i raz przez Jego Magnificencję Rektora Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej. Otrzymał również nagrodę Polskiego Towarzystwa Chemicznego za swoje zasługi dla Towarzystwa. Opublikował ponad 260 prac naukowych i, wspólnie z profesorem D.H. Everettem, monografię *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. Był współedytorem monografii *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*. Jego główne nurty zainteresowań naukowych to teoretyczny opis adsorpcji jonów prostych i surfaktantów na granicy faz tlenek metalu/elektrolit (ze specjalnym wskazaniem na entalpię adsorpcyjną i efekty heterogeniczności na powierzchni ciała stałego), równowaga i kinetyka adsorpcji gazów na energetycznie różnorodnych powierzchniach ciał stałych, opis teoretyczny kinetyki adsorpcji na granicy ciało stałe/roztwór.

ABSTRACT

Niniejsza praca poświęcona jest omówieniu równań pseudo-pierwszorzędowego (ang. *pseudo-first order*, PFO) oraz pseudo-drugorzędowego (ang. *pseudo-second order*, PSO), ich podstawom teoretycznym oraz przyczynach stosowalności. Wyrażenia te są powszechnie wykorzystywane w próbach opisu teoretycznego procesu kinetyki adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe. Wykazano, że mogą one odpowiadać (w przybliżeniu) wielu różnym modelom fizycznym. Pociąga to za sobą konkluzję, że z faktu dobrej/złej korelacji eksperymentalnych kinetycznych izoterm adsorpcji przez równanie PSO lub PFO nie wynikają żadne wnioski odnośnie mechanizmu rządzącego szybkością adsorpcji w danym układzie.

Keywords: adsorpcja, sorpcja, modele kinetyczne, równanie Lagergrena

Słowa kluczowe: adsorption, sorption kinetic models, Lagergren equation

WSTĘP

Zjawisko adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe odgrywa kluczową rolę w wielu ważnych procesach, zarówno naturalnych jak i przemysłowych. W szczególności, może być wykorzystywane w celu oczyszczenia roztworów wodnych ze szkodliwych składników, takich jak jony metali ciężkich, barwniki, detergenty lub związki fenolowe. Poszukiwania nowych, efektywnych adsorbentów o dużej pojemności, dobrych właściwościach mechanicznych oraz innych pożądanых cechach zaowocowały dużą ilością prac eksperymentalnych opisujących syntezę takich materiałów oraz ich właściwości adsorpcyjnych. Typowy eksperyment sprowadza się do zbadania stanu równowagi adsorpcyjnej, w celu ustalenia optymalnych warunków procesu, prowadzącego do usunięcia jak największej ilości adsorbentu z roztworu wodnego. Równoległe prowadzone są badania na szybkością ustalania się równowagi w tym samym układzie. Oprócz zamieszczenia „surowych” wyników, większość badaczy stara się wykorzystać najpopularniejsze modele (równania), opisujące proces adsorpcji. Jeśli chodzi o proces równowagi, używane są zazwyczaj równania o dobrze poznanych podstawach teoretycznych, zawierające łatwe do zinterpretowania parametry (np. równania izoterm adsorpcji Langmuira, Sipsa, Freundlicha, itp.). W przypadku modelowania procesów kinetycznych używane są przeważnie równania empiryczne i półempiryczne, których podstawy teoretyczne są z reguły słabo poznane (przykładem są równania PSO i PFO (odpowiednio, pseudo-drugorzędkowe i pseudo-pierwszorzędowe). Proces modelowania sprowadza się do dopasowania zmierzonych danych kilkoma różnymi równaniami i wyborze tego, które najlepiej koreluje dane. Przykładowa końcowa konkluzja, że proces przebiega według „mechanizmu pseudo-drugorzędowego” niewiele mówi zarówno o naturze samego procesu, jak i o mechanizmach kontrolujących szybkość adsorpcji w układzie. Przyczyną jest niedostateczne zrozumienie podstaw ww. równań a także sensu ich stosowania. Głównym celem niniejszej pracy jest przybliżenie aspektów związanych z aplikacją równań PSO oraz PFO, a także ich podstawami teoretycznymi.

1. PREZENTACJA RÓWNAŃ

Nazwy równań pseudo-pierwszo- i pseudo-drugorzędowego pochodzą od bezpośredniego przetłumaczenia nazw *pseudo-first-order* (PFO) lub *pseudo-second-order* (PSO). Dodatkowo, spotykane są nazwy: równanie Lagergrena lub równanie pierwszorzędowe (w stosunku do równania PFO) oraz równanie Ho, równanie Blancharda lub równanie drugorzędowe (względem równania PSO). W niniejszej pracy używane będą skróty PFO i PSO. Równanie PFO zostało zaproponowane w 1898 r przez Lagergrena w celu opisu szybkości adsorpcji kwasów karboksylowych na węglu i jest najstarszym równaniem kinetycznym związanym z procesami adsorpcyjnymi [1]. Z kolei postać matematyczna równania PSO pojawiła się po raz pierwszy w pracy Blancharda i in., opisującej proces wymiany jonowej na zeolitach

[2]. Jednak wyrażenie to stało się popularne dopiero pod koniec lat 90. XX wieku, kiedy to spopularyzowali je (a w szczególności jego liniową postać, którą opisano poniżej) Ho i in. [3, 4]. Blanchard i in. [2] jako interpretację równania PSO podali założenie, że proces adsorpcji można traktować jako reakcję rzędu drugiego w stosunku do różnicy pomiędzy ilością zaadsorbowaną a ilością zaadsorbowaną w stanie równowagi. Wyrażenie na szybkość takiej reakcji jest matematycznie zgodne z równaniem PSO, z drugiej strony jednak, postulat taki sprowadza się do opisanie postaci różniczkowej równania PSO i nie stanowi jego wyprowadzenia w ramach istniejących teorii.

Równanie PFO, w formie różniczkowej, ma postać:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \quad (1)$$

gdzie t jest czasem, q ilością adsorbentu związanego przez adsorbent (ilość ta może zależeć od czasu), q_e odpowiada wartości q w stanie równowagi, tj. $q(t \rightarrow \infty) = q_e$; k_1 jest stałą, zwaną stałą PFO lub stałą Lagergrena. Czynniki wpływające na wartość tej stałej zostaną omówione w dalszej części artykułu. Po rozwiązaniu powyższego równania różniczkowego (1) względem q , z warunkiem brzegowym $q(t = 0) = 0$, otrzymujemy:

$$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}). \quad (2)$$

Podczas analizy danych najczęściej używa się jeszcze innej postaci, możliwej do uzyskania z równania (2) na drodze prostych przekształceń algebraicznych:

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln q_e - k_1 t. \quad (3)$$

Celem jest tu uzyskanie jak najlepszej liniowej zależności pomiędzy $\ln(q_e - q)$ a t poprzez dopasowanie wartości k_1 oraz q_e (możliwe jest również ustalenie wartości q_e na podstawie przeprowadzonych równoległe badań nad równowagą adsorpcyjną w rozpatrywanym układzie, lecz takie rozwiązanie nie jest powszechne).

Równanie „konkurencyjnym” wobec równania PFO jest równanie PSO, którego postać różniczkowa przedstawia się następująco:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2, \quad (4)$$

gdzie k_2 jest stałą. Z kolei zależność funkcyjna $q(t)$ od t ma postać:

$$q(t) = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}. \quad (5)$$

Równanie (5) uzyskano rozwiązując równanie (4) w warunkiem brzegowym $q(t=0) = 0$. Także w tym przypadku, w celu korelacji danych eksperymentalnych, zazwyczaj preferowana jest reprezentacja liniowa:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e}, \quad (6)$$

przy użyciu której znajduje się wartości stałej k_2 oraz q_e .

2. POSZUKIWANIE PODSTAW TEORETYCZNYCH

Do niedawna (2004 r.) oba ww. równania (PSO i PFO) pozostawały równaniami empirycznymi, którym nie odpowiadały żadne konkretne modele fizyczne. Należy zaznaczyć, że w pracy [4] zaproponowano wyprowadzenie równania PSO, w oparciu o dwucentrowy model adsorpcji odniesiony do jonów dwuwartościowych oddziaływujących z adsorbentem, posiadającym anionowe grupy wiążące. Jednak takie uzasadnienie stosowalności równania PSO wymagało przyjęcia niefizycznych założeń, m.in. proporcjonalności pojemności adsorpcyjnej do ilości zajętych miejsc adsorpcyjnych.

W roku 2004 Azizian wyprowadził [5] zarówno równanie PFO, jak i PSO, stosując ten sam model kinetyczny (wywodzący się z kinetycznego wyprowadzenia równania izotermy adsorpcji Langmuira, zwanego dalej modelem kinetycznym Langmuira, zob. [6]). Autor wykazał, że oba równania (PSO i PFO) można traktować jako skrajne formy tego modelu, z zależności od założenia stałego (PFO) lub zmiennego (PSO) stężenia adsorbentu w roztworze.

W 2006 Rudziński i Płaziński zaproponowali konkurencyjne wyprowadzenie równań PSO i PFO, oparte na statystycznej teorii transportu międzyfazowego (SRT) [7]. W tym przypadku uzasadnienie stosowalności ww. równań nie polegało na bezpośrednich algebraicznych przekształceniach wyrażeń wywodzących się z SRT; odnotowano za to niemal identyczny przebieg odpowiednich funkcji $q(t)$. Dość istotne było też przyjęcie modelu powierzchni silnie heterogenicznej energetycznie, z uwagi na fakt, że układy adsorpcyjne, w przypadku których najczęściej stosuje się równania PSO i PFO, zawierają adsorbentu o silnie niejednorodnych geometrycznie powierzchniach (węgle aktywne, naturalne biosorbenty roślinne, minerały, popioły, itp.). Oczywiście skutkuje to także silną heterogenicznością energetyczną, tj. różnymi wartościami powinowactwa adsorbentu do adsorbentu, zależnymi od rozpatrywanego miejsca powierzchni.

Dalsze postępy w wyjaśnieniu podstaw teoretycznych równań PSO i PFO związane były m.in. z pracami Liu i Shena [8] oraz Rudzińskiego i Płazińskiego [9]. Liu zauważył, że kinetyczny model Langmuira można przedstawić w postaci wyrażenia zawierające dwa człony (proporcjonalne do $(q_e - q(t))$ oraz do $(q_e - q(t))^2$), których suma daje całkowitą szybkość adsorpcji w danym układzie. Wzajemna waga

i istotność tych dwóch czynników zależy zarówno od rodzaju układu (tj. od parametrów typu: pojemność monowarstwy lub powinowactwo adsorbat-adsorbent) jak też od warunków prowadzenia eksperymentu (stosunek masa adsorbentu/objętość roztworu, temperatura...). W zależności od tych parametrów, szybkość adsorpcji może być bardzo bliska tej wyrażonej przez równania (1) lub (4), bądź też być liniową kombinacją prawych stron ww. wyrażeń. Z kolei w pracy [9] wykazano, że przebieg kinetycznych izoterm adsorpcji wyprowadzonych za pomocą SRT dla modelu powierzchni homogenicznej energetycznie również jest zgodny z tym przewidywanym na podstawie równania PSO. Prowadzi to do konkluzji, że wyrażenia wywodzące się z SRT, niezależnie od modelu powierzchni (homogeniczna lub heterogeniczna energetycznie, z różnymi rozkładami prawdopodobieństwa energii adsorpcji) są zbliżone z równaniem PSO. Jest to tym bardziej ciekawe, jeśli wziąć pod uwagę ilość parametrów obecnych w porównywanych równaniach. Zarówno równania wyprowadzone z SRT, jak i równanie PSO zawierają parametr q_e , jak i stałą skalującą czas (która może być interpretowana jako „stała szybkości reakcji adsorpcji”; dla równania PSO jest to k_2). Ponadto, zakładając heterogeniczność powierzchni adsorbentu, należy wprowadzić co najmniej jeden dodatkowy parametr („parametr heterogeniczności”, jego sens fizyczny zależy od przyjętego modelu heterogeniczności i, w szczególności, od rozkładu prawdopodobieństwa energii adsorpcji). Fakt niemal idealnego odwzorowania trójparametrowych funkcji $q(t)$ przez dwuparametrowe równanie PSO świadczy o jego niezwykle dużej elastyczności. Fakt ten stanowi również punkt startowy w dalszych rozważaniach nad podstawami równań PSO oraz PFO.

Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na następujące fakty, pomijane zazwyczaj podczas analizy eksperymentalnych danych kinetycznych, przy użyciu równań PSO i/lub PFO:

- Czas ustalania się równowagi w rozpatrywanych układach jest czasami niezwykle długi; sięga niekiedy kilku dni, lub nawet tygodni. Sugerowałoby to istnienie bardzo wolnych procesów dyfuzyjnych (np. dyfuzji powierzchniowej zaadsorbowanych cząsteczek w głąb porów adsorbentu) kontrolujących, bądź w przynajmniej w istotny sposób wpływających, na całkowitą szybkość adsorpcji. Fakt ten pozostaje jednak w większości przypadków niezauważony, gdyż:
- istotność dyfuzji wewnątrz cząstek adsorbentu sprawdza się jedynie za pomocą testu „pierwiastkowego”, tj. przedstawianiu danych eksperymentalnych w postaci $q(t)$ vs $t^{1/2}$; jest to tzw. wykres Boyda. Zależność liniowa weryfikuje pozytywnie taką hipotezę [10].
- Ww. test ma sens fizyczny jedynie dla niskich pokryć powierzchni, gdy spełniona jest nierówność $q(t) < q_e/3$ [10]. W olbrzymiej większości prac stosuje się go dla całości danych kinetycznych (niejednokrotnie zarejestrowanych w pobliżu stanu równowagi), co może prowadzić do błędnych wniosków odnośnie mechanizmów kinetycznych procesu.

W wyniku przybliżonych powyżej procedur analizy danych, wkład procesów dyfuzyjnych zostaje zazwyczaj uznany za mało istotny. Tymczasem, jak udowodniono w pracy [11], model zakładający dyfuzję adsorbentu w porach kulistych cząstek adsorbentu jako proces determinujący szybkość procesu adsorpcji (ang. *intraparticle pore diffusion model*, IPDM [10]) jest identyczny pod względem matematycznym z równaniem (1), jeśli rozpatrywać stany zbliżone do równowagi ($q(t) > 2q_e/3$). Zaproponowany prosty test oparty na wykorzystaniu liniowej reprezentacji (3) pozwala stwierdzić o istotności procesów dyfuzyjnych [11]. Była to pierwsza wskazówka, że równanie PFO nie może być utożsamiane jedynie z jednym konkretnym modelem; zarówno SRT, modele „dyfuzyjne” jak i model kinetyczny Langmuira mogą prowadzić do równania (1). W zależności od warunków prowadzenia eksperymentu oraz rodzaju układu opis szybkości adsorpcji może być uproszczony do postaci równania PFO.

Kolejne badania, skupione tym razem na równaniu PSO, dały analogiczne rezultaty [12]. Systematycznie porównano własności modelu IPDM oraz równania PSO, biorąc pod uwagę m.in. różny kształt cząstek adsorbentu oraz różny zakres rejestrowanych danych. Niezależnie od ilości parametrów zawartych w konkretnej odmianie modelu IPDM, równanie PSO było w stanie zawsze niemal idealnie oddać przebieg izoterm kinetycznych w postaci $q(t)$; największe odchylenia obserwuje się w początkowym zakresie danych, zarejestrowanych dla niskich czasów. Co ciekawe, w ślad za dobrym oddaniem przebiegu krzywej $q(t)$ nie musi iść oddanie „prawdziwej” (tj. założonej w modelu IPDM) wartości q_e ; ponownie najistotniejsze odchylenia obserwuje się dla początkowych czasów.

3. OGÓLNA INTERPRETACJA

Fakt, iż wiele fundamentalnie różnych modeli fizycznych daje się z powodzeniem przybliżyć równaniami PSO i PFO sugeruje, że te dwa równania nie muszą odpowiadać żadnym konkretnym założeniom fizycznym; być może należy je traktować jako formuły matematyczne zdolne, z dobrym przybliżeniem, oddać zachowanie wielu realnych układów. W takim przypadku rzeczywisty mechanizm kinetyczny nie znajduje swego odzwierciedlenia w fakcie lepszej lub gorszej stosowalności równania PSO lub PFO.

Można przedstawić dwa rodzaje uzasadnienia takiego stanu rzeczy. Pierwsze z nich opiera się o czysto matematyczne własności równań PSO i PFO oraz pewne, bardzo ogólne, cechy rozpatrywanych układów. Drugie ma swe źródło w jakościowej oraz ilościowej analizie danych eksperymentalnych pochodzących z różnorodnych układów oraz ocenie wpływu różnych czynników (np. stężenia początkowego adsorbentu) na kinetykę adsorpcji. Oba te podejścia zaprezentowane są poniżej.

Rozważmy najpierw równanie PFO w postaci różniczkowej (1) oraz ogólne równanie kinetyczne, wyrażające szybkość adsorpcji jako funkcję parametrów $q(t)$ i q_e :

$$\frac{dq(t)}{dt} = F(q_e, q(t)). \quad (7)$$

Oczywiście w rzeczywistym równaniu odpowiadającym konkretnemu modelowi mogą pojawić się także inne parametry, takie jak zależne od czasu stężenie adsorbentu, masa adsorbentu, itp. Jednakże takie parametry można również wyrazić jako funkcje $q(t)$ i q_e (np. korzystając z bilansu masy adsorbentu lub innych zależności, np. znanej równowagowej izotermy adsorpcji). Rozwijając prawą stronę powyższego równania w szereg Taylora wokół $q(t) = q_e$, otrzymujemy:

$$\frac{dq(t)}{dt} = \beta_1 (q_e - q(t)) + \beta_2 (q_e - q(t))^2 + \beta_3 (q_e - q(t))^3 + \dots \quad (8)$$

gdzie $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ są stałymi, niezależnymi od $q(t)$ i q_e . Brak wyrazu wolnego (niezależnego od $(q_e - q(t))$) wynika z warunku definiującego stan równowagi, tj. $dq(t)/dt = 0$ jeśli $q_e = q(t)$. Waga poszczególnych członów tego rozwinięcia zależy zarówno od wielkości współczynników $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ (które z kolei zależą od przyjętego modelu adsorpcji) jak i od tego, jak bardzo układ jest zbliżony do stanu równowagi, czyli od wartości różnicy $(q_e - q(t))$. W miarę ustalania się stanu równowagi, pierwszy człon będzie stawał się dominujący, co wynika z czysto matematycznych własności rozwinięcia (8). Innymi słowy, każde wyrażenie opisujące szybkość adsorpcji da się sprowadzić do równania PFO, jeśli rozpatrujemy stany bliskie równowagi. O tym, kiedy można zaniedbać pozostałe (tj. wszystkie oprócz pierwszego) człony w rozwinięciu (8), decyduje charakter rozpatrywanego układu jak również warunki prowadzenia eksperymentu. Podstawowym warunkiem poprawności powyższego rozumowania jest istnienie fizycznej granicy q_e , tj. stałej do której dąży $q(t)$, w miarę ustalania się stanu równowagi. Drugim warunkiem jest istnienie pierwszego członu po prawej stronie rozwinięcia (8); nie można wykluczyć istnienia modelu, którego matematyczna postać nie zawiera tego czynnika (zob. poniżej).

Analogiczne postępowanie zawodzi w przypadku równania PSO, gdyż z definicji nie zawiera ono czynnika proporcjonalnego do różnicy $(q_e - q(t))$. Można jednak dojść do podobnych wniosków, rozpatrując postać równania PSO daną wyrażeniem (6). Ponownie, rozpatrując stany bliskie równowagi, można zauważyć, że każde równanie posiadające granicę $q(t \rightarrow \infty) = q_e$, wykazuje liniowość, kiedy zastosować reprezentację liniową PSO:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t/q(t)}{t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{q(t)} = 1/q_e \quad (9)$$

Tym razem jedynym warunkiem jest istnienie stałej wartości q_e . Co ciekawe, idealną liniowość wykresu $t/q(t)$ vs t można uzyskać transformując dane niezależne od czasu, tj. rejestrowane po ustaleniu się równowagi w funkcji czasu. Zagadnienie to będzie poruszone później.

Kolejną przesłanką uzasadniającą twierdzenie, że równania PSO i PFO nie reprezentują jednego, konkretnego modelu fizycznego, są wnioski płynące z analizy danych eksperymentalnych zarejestrowanych w różnorodnych układach adsorpcyjnych. Płaziński i in. dokonali porównania względem kilku parametrów, m.in. pH, temperatury oraz stężenia początkowego adsorbentu [13]. Okazało się, że równania PSO i PFO nie są czułe na wpływ ww. czynników, tj. brak jest jakościowych różnic w dopasowaniu danych zmierzonych przy różnych wartościach pH, temperatury, itd. Szczególnie interesujące są wnioski płynące z porównania wpływu szybkości mieszania mechanicznego układu na szybkość adsorpcji i wartość stałych k_1 i k_2 . Szybkość mieszania wpływa głównie na wkład dyfuzji adsorbentu w warstwie roztworu znajdującej się tuż przy powierzchni cząstek adsorbentu (tzw. dyfuzja przez ciekły film otaczający cząstki adsorbentu). Wraz ze zwiększającą się szybkością mieszania grubość ww. warstwy maleje; maleje również wpływ tego typu dyfuzji (szybkość dyfuzji zwiększa się, dążąc do wartości stałej). Co za tym idzie, całkowita szybkość adsorpcji zwiększa się, ponieważ jeden z etapów procesu został przyśpieszony. Rozpatrując skrajne przypadki (układ nie mieszany mechanicznie lub mieszany z niewielką szybkością oraz układ mieszany bardzo silnie) można zauważyć znaczne różnice jakościowe, zarówno w przebiegu izoterm kinetycznych, jak i w czasie ustalania się równowagi. Jest to dowodem a diametralnie różne wkłady mechanizmów kinetycznych, mające udział w szybkości całego procesu. Tymczasem oba omawiane równania (PSO i PFO) nie są w stanie odzwierciedlić zmian w tych układach; jednakowo dobrze dopasowują dane zmierzone przy różnych szybkościach mieszania, pomimo występujących w nich wyraźnych różnic jakościowych. Jest zatem oczywiste, że samo dopasowanie danych przez którekolwiek z równań (PSO lub PFO) nie może być traktowane jako dowód lub choćby przesłanka o istnieniu danego mechanizmu fizycznego, determinującego kinetykę adsorpcji w danym układzie. Równania te również dobrze mogą przybliżać wpływ różnych mechanizmów.

Powyżej pokazano, że zarówno równanie PSO jak i PFO przybliżają niemal każdy model kinetyczny, pod warunkiem, że rozpatrywany układ jest blisko stanu równowagi. Z takiego stwierdzenia nie wynika jednak nic o różnicy w dokładności oferowanych przybliżeń. Innymi słowy: które z równań będzie (w większości przypadków) lepiej dopasowywało dane?

Bazując na licznych pracach przeglądowych (m.in. [14]), porównujących efektywność obu tych równań, można stwierdzić, że w znakomitej większości przypadków to równanie PSO działa dużo lepiej w porównaniu z PFO. Znajduje to odzwierciedlenie zarówno w jakości dopasowania danych kinetycznych, jak i w trafności oszacowanej wartości q_e (ten ostatni aspekt można brać pod uwagę, gdy znana jest równowagowa izoterma adsorpcji lub rejestrowane dane typu $q(t)$, są na tyle bliskie stanowi równowagi, że pozwalają na sensowną ekstrapolację do q_e). Równanie PFO zazwyczaj zawodzi już na etapie dopasowania danych; zamiast linii prostej uzyskuje się (w przybliżeniu) wygiętą krzywą, czasami w kształcie litery S. Oczywiście wyznaczone w ten sposób parametry nie mają większego sensu fizycznego, warto

jednak odnotować, że wartości q_e są zazwyczaj znacznie niższe w porównaniu z tymi wyznaczonymi za pomocą równania PSO.

Wyjaśnienia tego faktu należy szukać w połączonym wpływie: (i) losowych błędów eksperymentalnych oraz (ii) własnościach stosowanej reprezentacji liniowej. Wpływ losowych błędów eksperymentalnych jest kluczowy zwłaszcza w przypadku równania PFO i decyduje o jego ograniczonej stosowalności, pomimo ogólnego charakteru tego wyrażenia, pokazanego poprzez wprowadzenie rozszerzenia (8). Rozważmy wielkość $\ln(q_e - q(t))$, obecną w reprezentacji liniowej równania PFO. W miarę postępu procesy adsorpcji, różnica $(q_e - q(t))$ staje się coraz mniejsza, a wartość $\ln(q_e - q(t))$ coraz większa. Z rachunku błędu wynika, że wpływ losowych błędów będzie rósł proporcjonalnie do odwrotności czynnika $(q_e - q(t))$; oznacza to, że w rejonie, w którym równanie PFO powinno najlepiej dopasowywać dane (układ bliski równowagi) wpływ losowego błędu jest tak duży, że niweluje „przewagę” wynikającą z własności matematycznych wyrażonych przez równanie (8). Fakt, że równanie PFO dobrze działa blisko stanu równowagi, w większości przypadków może nie być nawet dostrzeżony.

Sytuacja jest inna w przypadku równania PSO; tutaj wpływ losowego błędu eksperymentalnego jest znikomy. Ponadto, wg. niektórych badań, reprezentacja liniowa (6) ma tendencję do tuszowania odchyłeń od zachowania przewidywanego przez równanie PSO. Zaproponowano [15] używanie jednej z kilku alternatywnych reprezentacji liniowych [16], w celu lepszego uwidocznienia takich odchyłeń. Jako że celem (zazwyczaj) jest uzyskanie jak najlepszego możliwego dopasowania danych, pozostałe reprezentacje liniowe odpowiadające równaniu PSO nie są w ogóle wypróbowywane.

Warto również wspomnieć o analizie wpływu losowego błędu na dopasowanie danych przez równania PSO i PFO opisanej w pracy [13]. Po wygenerowaniu danych typu $(t; q(t))$ za pomocą równania PFO, wprowadzono do nich losowy błąd pseudo-eksperymentalny (zgodnie z rozkładem Gaussa). Tak spreparowane dane poddawano korelacji przez liniowe postaci równań PSO i PFO (równania (6) i (3) w niniejszej pracy). Okazało się, że nawet niewielki losowy rozrzut punktów powodował, że dane takie były lepiej korelowane przez równanie PSO niż PFO, pomimo, że dane odpowiadały pierwotnie równaniu PFO. Efekt ten jest zależny od zakresu rozpatrywanych danych; jak uzasadniano wyżej, najbardziej znaczący jest w przypadku wartości $q(t)$ bliskich q_e .

Warto również wspomnieć o następującym fakcie związanym z dopasowywaniem danych za pomocą równania PFO. Używając reprezentacji liniowej (3) testuje się różne wartości q_e , wybierając tą, prowadzącą do najlepszej linearyzacji danych. Jednak założona wartość q_e musi być wyższa niż największa wartość $q(t)$ obecna w danych. W przeciwnym wypadku otrzymujemy nieoznaczoność (logarytm naturalny liczby ujemnej). Może to wpływać na dokładność wyznaczenia wartości q_e tą metodą, zwłaszcza w przypadku danych, z których część została zmierzona blisko stanu równowagi lub wręcz po ustaleniu się równowagi. Rozpatrując zbiór wartości

$q(t)$, oscylujących wokół równowagowej wielkości q_e i używając reprezentacji PFO, nigdy nie otrzymamy prawidłowej wartości q_e .

Konkludując, że równania PSO i PFO nie mają głębszego sensu fizycznego (oprócz reprezentowania asymptotycznych postaci większości modeli kinetycznych) warto zapytać, czy stosowanie tych wyrażeń może przynieść realną korzyść w analizie danych eksperymentalnych. Równanie PSO może być wykorzystywane w celu ekstrapolacji danych kinetycznych $q(t)$ oraz oszacowania odpowiadającej im wartości q_e . Należy jednak zaznaczyć, że warto ograniczyć ekstrapolację do punktów $(t; q(t))$ zmierzonych dla stanów bliskich stanowi równowagi ($q(t) > 80\% q_e$). Biorąc pod uwagę cały zakres danych, można doprowadzić do odchylenia uzyskanej wartości q_e od wartości prawidłowej, niezależnie od jakości uzyskanego dopasowania danych [9]. Ponadto, odnotowano przypadki użycia równania PSO w celu przewidywania szybkości adsorpcji jako funkcji różnych parametrów prowadzenia eksperymentu (np. stężenia początkowego adsorbentu) [4]. W tym celu wprowadzono empiryczne zależności (zawierające parametry do dopasowania) wiążące wartości k_2 i q_e z tymi parametrami. W ten sposób, dysponując danymi zmierzonymi dla różnych parametrów, można przewidzieć zachowanie się układu (tj. kinetyki adsorpcji) wskutek zmiany warunków prowadzenia procesu.

UWAGI KOŃCOWE

Równania pseudo-drugorzędowe (ang. *pseudo-second order*, PSO) i pseudo-pierwszorzędowe (ang. *pseudo-first order*, PFO), wykorzystywane w celu opisu kinetyki adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe są równaniami empirycznymi. Można je wyprowadzić w oparciu o kilka różnych, konkurencyjnych teorii kinetyki procesów adsorpcji, najczęściej uzyskując zgodność w przebiegach odpowiednich kinetycznych izoterm adsorpcji; wyprowadzenia na drodze przekształceń algebraicznych są możliwe jedynie w nielicznych przypadkach. Równania PSO i PFO można traktować jako szczególne przypadki reprezentacji matematycznych m.in. następujących modeli kinetycznych: modelu dyfuzji adsorbentu w porach cząstek adsorbentu, statystycznej teorii transportu międzyfazowego oraz modelu kinetycznego Langmuira. Ponadto, można wykazać, że PSO (jako reprezentacja liniowa (6)) oraz PFO (w postaci różniczkowej (1)) mogą funkcjonować jako równania przybliżające zachowanie większości układów adsorpcyjnych, po warunkiem, że analizowane dane odpowiadają układowi znajdującemu się blisko stanu równowagi. Fakt ten jest bardziej znaczący dla wyjaśnienia przyczyn dobrej stosowalności równania PSO, gdzie losowy błąd eksperymentalny nie odgrywa większej roli; przeciwna sytuacja ma miejsce w przypadku równania PFO. Analiza literaturowych danych eksperymentalnych potwierdza, że oba opisywane wyrażenia (PSO i PFO) nie są w stanie oddać zmian w mechanizmie kontrolującym kinetykę adsorpcji. Te i inne obserwacje przemawiają za stwierdzeniem, że równania PSO i PFO nie reprezentują żadnego konkretnego modelu fizycznego, zatem z faktu ich stosowalności/niestosowalności

nie można wyciągnąć żadnych wiarygodnych wniosków na temat natury przebiegającego procesu. Powszechnie spotykane w literaturze stwierdzenia, że „kinetyka adsorpcji w danym układzie odpowiada procesowi pseudo-pierwszorzędowemu (lub pseudo-drugorzędowemu)” nie oznaczają nic więcej ponad to, że testowane równanie jest w stanie dobrze skorelować zarejestrowane dane eksperymentalne.

PODZIĘKOWANIA

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2012 (grant nr. N N204 271238, ID: 67218) jako projekt badawczy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Lagergren, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 1898, **24**, 1.
- [2] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Water Res., 1984, **18**, 1501.
- [3] Y.-S. Ho, D. Wase, C. Forster, Environ. Technol., 1996, **17**, 71.
- [4] Y.-S. Ho, G. McKay, Process Biochem., 1999, **34**, 451.
- [5] S. Azizian, J. Colloid Interface Sci., 2004, **276**, 47.
- [6] A. Marczewski, Langmuir, 2010, **26**, 15229.
- [7] W. Rudziński, W. Płaziński, J. Phys. Chem. B, 2006, **110**, 16514.
- [8] Y. Liu, L. Shen, Langmuir, 2008, **24**, 11625.
- [9] W. Rudziński, W. Płaziński, Adsorption, 2009, **15**, 181.
- [10] M. Suzuki, Adsorption Engineering, Kodansha, Tokio, 1990.
- [11] W. Rudziński, W. Płaziński, J. Phys. Chem. C, 2007, **111**, 15100.
- [12] W. Płaziński, J. Dziuba, W. Rudziński, praca nieopublikowana.
- [13] W. Płaziński, W. Rudziński, A. Płazińska, Adv. Colloid Interface Sci., 2009, **152**, 2.
- [14] J. Febrianto, A. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, J. Hazard. Mat., 2009, **162**, 616.
- [15] A. Marczewski, Appl. Surf. Sci., 2010, **256**, 5145.
- [16] Y.-S. Ho, Water Res., 2006, **40**, 119.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 sierpnia 2011

