

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Наташа Н. Лазаревић

**ИЗОТЕРМНА КИНЕТИКА ДЕСОРПЦИЈЕ
И ОТПУШТАЊА НИКОТИНА СА
РАЗЛИЧИТИХ АДСОРБЕНАТА И
ХИДРОГЕЛА**

докторска дисертација

Београд, 2012.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Nataša N. Lazarević

**ISOTHERMAL KINETICS OF NICOTINE
DESORPTION AND RELEASE FROM
DIFFERENT ADSORBENTS AND
HYDROGEL**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012.

Ментор:

Др Боривој Аднађевић, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

Чланови комисије:

Др Љиљана Колар-Анић, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

Др Драгица Минић, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

Др Јелена Јовановић, научни саветник
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

Др Мирослава Николић, редовни професор
Пољопривредни факултет, Универзитет у Београду

Датум одбране: _____ 2012. године

Ова докторска дисертација је урађена на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Немам праве речи да изразим захвалност свом ментору проф. др Боривоју Аднађевићу на предложеној теми, сталној помоћи, на изузетном стрпљењу и времену посвећеном изради мог рада.

Изузетну захвалност дугујем и научном саветнику др Јелени Јовановић на помоћи у експерименталном делу рада и при објављивању радова, која је сталним интересовањем и саветима дала велики допринос току истраживања.

Најсрдачније се захваљујем свим својим колегама на стрпљењу, речима подршке и охрабрења.

На крају, велику захвалност дугујем мом супругу и мојој дивној деци, који су својом бескрајном љубављу учинили да издржим све напоре и истрајем.

ИЗОТЕРМНА КИНЕТИКА ДЕСОРПЦИЈЕ И ОТПУШТАЊА НИКОТИНА СА РАЗЛИЧИТИХ АДСОРБЕНАТА И ХИДРОГЕЛА

РЕЗИМЕ

У циљу проналажења нових и ефикасних адсорбенаата за адсорпцију никотина из водених раствора, носача никотина у електронским цигаретама и система за трансдермално ослобађање никотина, у раду су одређене: а) изотерме адсорпције никотина из воденог раствора на хидрофобном зеолиту USY, б) кинетичке криве изотермне адсорпције никотина из воденог раствора на зеолит USY, в) кинетичке криве изотермне адсорпције никотина из воденог раствора на таложни силицијум диоксид, г) кинетичке криве изотермне апсорпције никотина у хидрогел полиакрилне киселине PAA, д) кинетичке криве изотермне десорпције никотина адсорбованог на таложни SiO₂, ђ) кинетичке криве неизотермне десорпције никотина адсорбованог на таложни SiO₂ и е) кинетичке криве изотермног ослобађања никотина из хидрогела.

Утврђени су кинетички модели и одређене су вредности кинетичких параметара за испитиване процесе. Показано је да се кинетика десорпције никотина са SiO₂ у изотермним и неизотермним условима дешава по истом кинетичком моделу.

Испитана је кинетичка сложеност испитиваних процеса. Кинетика сложених процеса може да се опише утврђеним моделима, јер је расподела енергија активације уска, а највероватнија енергија блиска моделној вредности.

Утврђени кинетички модели за процесе адсорпције и апсорпције никотина на испитиваним адсорбентима и хидрогелу, односно десорпције и ослобађања никотина са испитиваних адсорбената и хидрогела су објашњени различитим механизмима.

Утврђено је да вредности енергија активације за адсорпцију зависе од структурних параметара адсорбената и да постоји линеарна корелација између моделне енергије активације за адсорпцију и средњег дијаметра поре испитиваних адсорбената. Може се тврдити да различита порозна структура испитиваних адсорбената и хидрогела има утицај на кинетику и механизам адсорпције и десорпције никотина.

Показано је да формирање активираних комплекса при адсорпцији и десорпцији никотина може да се објасни применом генерализованог *Larsson*-овог модела селективног преноса енергије.

Кључне речи: никотин, зеолит USY, SiO₂, хидрогел, кинетика, адсорпција из раствора на чврстим адсорбентима, десорпција

Научна област: физичка хемија

Ужа научна област: физичка хемија-агрегатна стања

УДК број:

ISOTHERMAL KINETICS OF NICOTINE DESORPTION AND RELEASE FROM DIFFERENT ADSORBENTS AND HYDROGEL

ABSTRACT

In the aim to investigate the new and more efficient adsorbents for nicotine adsorption from aqueous solutions, nicotine carrier in electronic cigarettes and transdermal systems for nicotine release, a) the adsorption isotherms of nicotine from aqueous solution on zeolite USY, b) kinetics isothermal adsorption curves of nicotine from aqueous solution on zeolite USY, c) kinetics isothermal adsorption curves of nicotine from aqueous solution on precipitated silicon dioxide, d) isothermal kinetic curves nicotine bonding onto poly(acrylic acid) hydrogel (PAA), e) kinetics curves of the isothermal desorption of nicotine adsorbed on silicon dioxide, f) kinetics curves of the non-isothermal desorption of nicotine adsorbed on silicon dioxide and g) isothermal kinetic curves nicotine release from poly(acrylic acid) hydrogel are determined.

The kinetic models and kinetic parameters for investigated processes are determined. The same model was established for the desorption of nicotine adsorbed on silicon dioxide under isothermal and non-isothermal conditions.

Complexity of kinetics of the investigated processes was examined. Kinetics of the complex process can be described by established kinetic models, because the activation energy distribution is narrow and most likely energy is closed to the value of activation energy of chosen models. The determined kinetic models for nicotine adsorption and absorption on the investigated adsorbents and hydrogel

and nicotine desorption and release from investigated adsorbents and hydrogel are explained by different mechanisms.

The values of activation energy for adsorption are correlated with structural parameters and the linear correlation between adsorption activation energy of the model and average diameter of pores of investigated adsorbents are determined. The results showed that the different structure porosity of the examined adsorbents and hydrogels have influence on the kinetics and mechanism of adsorption and desorption of nicotine.

The formation of activation complex under adsorption and desorption of nicotine can be explained by applying Larsson model of selective transfer of energy.

Key words: nicotine, zeolite USY, SiO₂, hydrogel, kinetics, liquid-solid adsorption, desorption

Scientific field: Physical Chemistry

Scientific discipline: Solid State Physical Chemistry

UDK Number:

САДРЖАЈ

1. УВОД И ЦИЉ РАДА.....	1
2. ОПШТИ ДЕО.....	4
2.1. Особине никотина, примена и значај.....	4
2.2. Адсорпција из раствора.....	7
2.2.1. Термодинамика адсорпције из раствора.....	7
2.2.2. <i>Langmuir</i> -ова адсорпциона изотерма.....	13
2.2.3. <i>Freundlich</i> -ова адсорпциона изотерма.....	18
2.2.4. <i>SIPS (Langmuir – Freundlich)</i> адсорпциона изотерма.....	19
2.2.5. <i>Tempkin</i> -ова адсорпциона изотерма.....	19
2.2.6. <i>Redlich-Peterson</i> адсорпциона изотерма.....	20
2.2.7. Адсорпциона изотерма по <i>BET</i> -у (<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>).....	21
2.2.8. <i>Gilles</i> -ова класификација адсорпционих изотерми.....	25
2.3. Кинетика адсорпције из раствора.....	35
2.4. Кинетика десорпције.....	45
2.5. Кинетика ослобађања лекова из хидрогела.....	50
2.5.1. Модели у којима је брзина ослобађања лека дифузионо контролисана.....	52
2.5.2. Модели у којима је брзина ослобађања лека из хидрогела одређена брзином бубрења хидрогела.....	59
2.5.3. Модели у којима је брзина отпуштања лека из хидрогела одређена брзином хемијске реакције.....	62
2.6. Адсорпција никотина на чврстим адсорбентима и хидрогелу.....	67

2.7. Десорпција никотина са чврстих адсорбената и отпуштање никотина и његових фармацеутских деривата из хидрогелова у раствор.....	73
3. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ.....	84
3.1. Материјали.....	84
3.1.1. Никотин.....	84
3.1.2. Зеолит типа USY.....	84
3.1.3. Хидрогел полиакрилне киселине.....	85
3.1.4. Силицијум диоксид.....	87
3.2. Методе.....	88
3.2.1. Експериментално одређивање изотермне адсорпције никотина из воденог раствора на хидрофобном зеолиту типа USY.....	88
3.2.2. Изотермне кинетичке криве адсорпције никотина из воденог раствора на таложном SiO ₂	92
3.2.3. Изотермне кинетичке криве десорпције никотина са таложног SiO ₂	93
3.2.4. Неизотермне кинетичке криве десорпције никотина са таложног SiO ₂	94
3.2.5. Изотермне кинетичке криве апсорпције никотина на хидрогел полиакрилне.....	95
3.2.6. Изотермне кинетичке криве ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине.....	96
3.3. Методе кинетичке анализе.....	97
3.3.1. Метода стационарне тачке.....	97
3.3.2. <i>Kissinger</i> -ова метода.....	99
3.3.3. Диференцијална изоконверзиона метода.....	99

3.3.4. Метода уклапања у реакционе моделе.....	101
3.3.5. Одређивање кинетичког модела помоћу методе <i>мастер криве</i>	106
3.3.6. Нормализована функција густине расподеле енергије активације.....	108
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	111
4.1. Адсорпција никотина из воденог раствора на различитим адсорбентима.....	111
4.1.1. Адсорпција никотина из воденог раствора на хидрофобном зеолиту типа USY.....	111
4.1.2. Кинетика изотермне адсорпције никотина из воденог раствора на хидрофобном зеолиту типа USY.....	124
4.1.3. Кинетика изотермне адсорпције никотина из воденог раствора на таложном SiO ₂	133
4.1.4. Кинетика изотермне апсорпције никотина на хидрогел полиакрилне киселине.....	143
4.2. Десорпција и ослобађање никотина са различитих адсорбената и хидрогела.....	152
4.2.1. Кинетика изотермне десорпције никотина са таложног SiO ₂	152
4.2.2. Кинетика неизотермне десорпције никотина са таложног SiO ₂	162
4.2.3. Кинетика изотермног ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине.....	175
4.3. Дискусија резултата.....	184
5. ЗАКЉУЧАК.....	217
ЛИТЕРАТУРА.....	221

ПРИЛОГ А.....	235
БИОГРАФИЈА АУТОРА.....	236

1. УВОД И ЦИЉ РАДА

Пушење цигарета не само да носи ризик по здравље човека јер изазива: канцерогене болести, болести срца, респираторних органа, репродуктивне проблеме итд., већ изазива и глобално загађење; никотин се емитује у околни ваздух око пушача и загађује животну средину. Отпад са високим садржајем никотина, опушци цигарета и отпадне воде, које потичу од дуванске и фармацеутске индустрије, доспева у животну средину и присуство никотина је утврђено у земљи, површинским и подземним водама.

У овом раду испитана је могућност примене различитих адсорбената за адсорпцију никотина, имајући у виду два циља:

- испитивање могућности уклањања никотина из водених раствора, што је значајно за развој филтера за пречишћавање отпадних вода које садрже никотин и избор адсорпционог средства у њему и
- испитивање могућности примене различитих адсорбената и хидрогела полиакрилне киселине као носача никотина у средствима, која су замена за пушење и служе за третман никотинске зависности (електронским цигаретама и трансдермалним системима), са којих се никотин десорбује, односно контролисано ослобађа.

У циљу проналажења нових ефикасних адсорбената за адсорпцију никотина из водених раствора и трансдермално ослобађање никотина одређене су: адсорпционе изотерме никотина из воденог раствора на зеолиту USY, испитана је изотермна кинетика адсорпције никотина из воденог

раствора на зеолит USY и таложни силицијум диоксид, изотермна кинетика апсорпције никотина у хидрогел полиакрилне киселине, изотермна и неизотермна кинетика десорпције никотина са таложног силицијум диоксида и изотермна кинетика отпуштања никотина из хидрогела полиакрилне киселине.

Основни циљеви ове тезе су били да се:

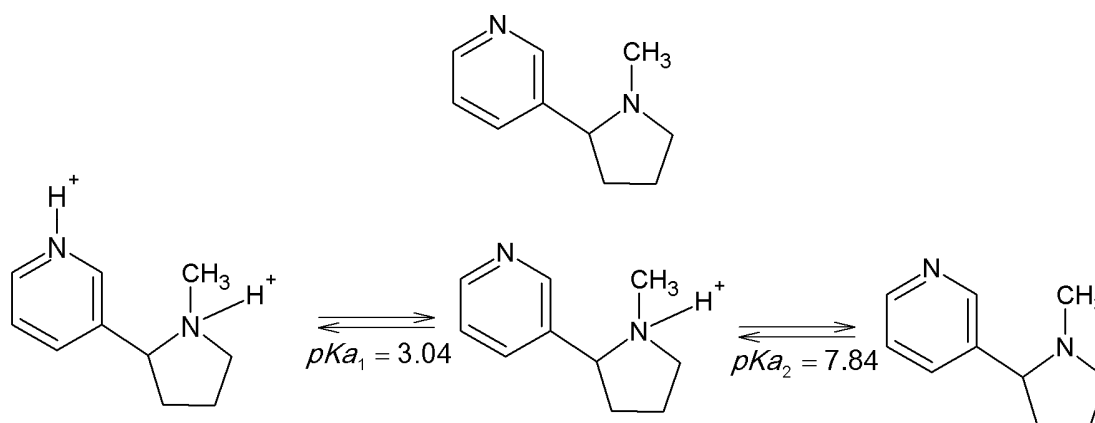
- утврде кинетички модели адсорпције и апсорпције никотина из водених раствора на зеолит типа USY и таложни SiO₂ и хидрогел полиакрилне киселине,
- утврде кинетички модели десорпције и ослобађања никотина адсорбованог на испитиване адсорбенте и хидрогел,
- одреде кинетички параметри процеса адсорпције и десорпције никотина, односно апсорпције и ослобађања никотина,
- испита кинетичка сложеност процеса адсорпције и десорпције никотина, као и апсорпције и ослобађања никотина,
- испита утицај примарних структурних параметара испитиваних адсорбената и хидрогела полиакрилне киселине на кинетику адсорпције и апсорпције никотина из воденог раствора и кинетику десорпције и ослобађања никотина са испитиваних адсорбената и хидрогела,
- претпостави механизам адсорпције и апсорпције никотина, односно десорпције и отпуштања никотина са испитиваних адсорбената и хидрогела.

Резултати ових истраживања биће од посебног значаја при избору адсорбената при пројектовању технологије за пречишћавање отпадних вода које садрже никотин, за производњу носача у филтерима електронских цигарета и у трансдермалним системима за третман никотинске зависности.

2. ОПШТИ ДЕО

2.1. Особине никотина, примена и значај

Никотин, (С)-3-(1-метил-2-пирролидинил)пиридин, $C_{10}H_{14}N_2$ је главни алкалоид листа дувана. Никотин је уљаста, безбојна течност, која услед аутооксидације на ваздуху и светлости постаје бледо жуте до браон боје [1]. Никотин је слаба органска база, његов молекул има два потенцијално акцепторска места-два атома азота (Слика 1), један који припада пиридинском прстену, а други пирролидинском прстену (јаче базни). У гасној фази оба азотова атома, пиридински и пирролидински имају сличну тежњу да се протонизују, али у води је значајна разлика између ова два атома и азот на метил-пирролидин прстену се први протонизује са повећањем киселости средине. У физиолошким условима, у којима рН има вредност 7.4, 60% молекула никотина је протонизовано на пирролидинском азотовом атому, док су преостали молекули неутрални. При повећању киселости средине, протонизује се и други атом азота у пиридинском прстену [2].



Слика 1. Молекуларна структура и различити облици никотина [2]

Никотин у малим количинама делује стимулативно на централни нервни систем при чему се лучи адреналин, а у великим количинама постаје високо токсичан са погубним утицајем на људско здравље, јер има дејство као нервни отров и изазива општу парализу [3]. Никотин је најтоксичнији алкалоид и летална доза за човека је 0.5-1 mg/kg, што одговара укупној дози 30–60 mg за одраслу особу [4]. Када нека особа пуши цигарету, никотин, главна фармаколошки активна супстанца дувана, се врло брзо испоручује до рецептора у мозгу (10-20 секунди), што проузрокује задовољство, чијим понављањем се стиче зависност. Последице уживања дима цигарета су срчане и канцерогене болести, респираторни и репродуктивни проблеми, психолошка и физиолошка зависност слична зависности од кокаина, а постоје и докази да је никотин генотоксичан [5,6]. Осим добро познатог ризика по здравље човека, пушење цигарета изазива глобално загађење: никотин се емитује у околни ваздух око пушача и загађује животну средину.

Велике количине отпада из индустрије цигарета и значајна растворљивост никотина у води узрок су пораста концентрације никотина у површинским и подземним водама [7]. Један од продуката индустрије цигарета је опушак цигарете; који представља отпад са високим садржајем никотина као главне токсичне компоненте. Из њега се никотин лако екстрахује и транспортује у подземне воде. Такав отпад се класификује као “токсичан и опасан” према прописима Европске Уније, када садржај никотина пређе 500 mg/kg [8]. Присуство никотина у земљи, површинским и комуналним водама, које потиче од дуванске индустрије је документовано у радовима [9,10,11]. Процењује се да се у Италији сваке године произведе око 3 000 тона отпада из индустрије цигарета, са просечним садржајем никотина од 18 g/kg, а у целом свету око 300 274 тона оваквог отпада сваке године [12]. Никотин и његови деривати су такође компоненте неких фармацеутских

производа [13,14] па као отпад фармацеутске индустрије, фармацеутици на бази никотина доспевају у систем отпадних вода [15].

Отпад који заостаје из индустрије цигарета и фармацеутске индустрије је високо токсичан водени раствор никотина, који треба да се третира на одговарајући начин, да би се смањио садржај никотина. Издвојени никотин из отпадних вода може да се користи као инсектицид, или даље, за производњу фарамцеутика на бази деривата никотина.

Такође, никотин се користи у средствима која су замена за пушење и имају улогу при одвикавању од пушења: таблетама, никотинским жвакаћим гумама, назалним спрејевима и инхалаторима, трансдермалним системима, тј. фластерима, као и у електронским цигаретама. Класичне цигарете дефинитивно имају погубан утицај на здравље пушача. Прихватљивији и далеко сигурнији начин уношења никотина је помоћу ових средстава, који су замена за пушење. Примена ових никотинских средства за одвикавање од пушења, изазива оштар краткотрајан пик концентрације никотина у крви (назални спреј) или споро ослобађање никотина у крв (жвакаће гуме, таблете и трансдермални фластери) [16]. Примена електронске цигарете има предност над класичним цигаретама јер омогућава пушење без тара и других канцерогених материја које се јављају као резултат сагоревања у диму цигарете и носе канцерогени ризик. У унутрашњости електронске цигарете налази се адсорбент на који је везан течни никотин, и који се инхалира десорпцијом са носача за који је везан.

Генерално, улаже се велики напор на сталном проналажењу нових адсорбената за никотин. С друге стране мало има података у литератури о примени чврстих адсорбената за адсорпцију никотина.

2.2. Адсорпција из раствора

2.2.1. Термодинамика адсорпције из раствора

Претпоставимо да α -фаза садржи n_i^α молекула i -те врсте, што одговара запремини V^α , температури T^α и притиску p^α [17]. Укупна промена *Gibbs-Helmholtz*-ове слободне енергије dA је:

$$dA = -S^\alpha dT^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^N \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (1)$$

где је S^α ентропија, p^α притисак и μ_i^α хемијски потенцијал α фазе.

За β фазу важи слична једначина за укупну промену *Gibbs-Helmholtz*-ове слободне енергије је:

$$dA = -S^\beta dT^\beta - p^\beta dV^\beta + \sum_{i=1}^N \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2)$$

Када се између фазе α и β успостави равнотежа, важи:

$$T^\alpha = T^\beta; p^\alpha = p^\beta; \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (3)$$

Да би се добила слободна енергија на датој температури, притиску и хемијском потенцијалу, извршићемо интеграцију једначине (1), при константним T , p и μ_i . Тада се добија:

$$A^\alpha = -pV^\alpha + \sum_{i=1}^N \mu_i^\alpha n_i^\alpha \quad (4)$$

Дифенцирањем једначине (4) и комбиновањем са једначином (1) добија се *Gibbs-Duhem* једначина за α фазу:

$$-V^\alpha dp - S^\alpha dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0 \quad (5)$$

При константном притиску и температури добија се једначина за α фазу:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0 \quad (6)$$

Слично, *Gibbs-Duhem* једначина за β фазу је:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (7)$$

Сличан термодинамички приступ може да се примени и на површинску фазу σ , која се налази на граници фаза између α и β фазе и која је у равнотежи са тим фазама. Укупни диференцијал *Helmholtz*-ове слободне енергије за површинску фазу σ је у овом случају:

$$dA^\sigma = -S^\sigma dT - \pi da + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i^\sigma \quad (8)$$

где хемијски потенцијал има исту вредност као у друге две фазе, π је притисак за површинску фазу σ , која је дводимензионална, има површину a и има исту улогу као притисак у тродимензионалној фази. Интеграцијом (8) при константном T , π и μ_i добија се *Helmholtz*-ова слободна енергија за σ фазу:

$$A^\sigma = -\pi a + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i^\sigma \quad (9)$$

где је a повшина σ фазе. Диференцирањем једначине (9) и комбиновањем са једначином (8) добија се *Gibbs*-ова једначина:

$$-ad\pi - S^\sigma dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^\sigma dn_i = 0 \quad (10)$$

За систем у коме се једна врста молекула адсорбује при константној температури добија се:

$$-ad\pi - nd\mu = 0 \quad (11)$$

У равнотежи је хемијски потенцијал адсорбоване фазе једнак хемијском потенцијалу гасне фазе, за коју се може претпоставити да је идеалан гас. За идеални гас важи једначина:

$$pV = NkT \quad (12)$$

Helmholtz-ова слободна енергија је дата релацијом [18]:

$$A = -kT \ln Z \quad (13)$$

где је Z статистичка сума стања система са N честица и дата је изразом:

$$Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[\frac{2\pi m}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}} \quad (14)$$

где је h^{3N} запремина елементарне фазне ћелије, унутар које се различита стања система не разликују, m маса честице и параметар $\beta = 1/kT$.

Коришћењем *Stirling*-ове апроксимације по којој је $\ln N! \approx N \ln N - N$ под условом да је N довољно велико, добија се:

$$\ln Z = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) - 3N \ln h - N \ln N + N \quad (15)$$

Заменом израза (15) у (13) добија се израз за *Helmholtz*-ову слободну енергију:

$$A = -kT \ln Z = NkT \left(\ln \frac{N}{z} - 1 \right) \quad (16)$$

где је z статистичка сума једне честице и она је дата изразом:

$$z = \frac{V}{h^3} \left[\frac{2\pi m}{\beta} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (17)$$

Хемијски потенцијал се израчунава преко релације:

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = kT \ln \frac{N}{z} \quad (18)$$

Ако z изразимо помоћу једначине (17) добија се:

$$\mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (19)$$

При чему се коришћењем једнакости (12) добија:

$$\mu = kT \ln \left[\frac{p}{kT} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (20)$$

Транформацијом израза (20) добија се:

$$\mu = kT \ln \left[\frac{1}{0.1013 \cdot 10^6 kT} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + kT \ln p(atm) \quad (21)$$

Хемијски потенцијал је дат изразом:

$$\mu = \mu^0(T) + kT \ln p(\text{atm}) \quad (22)$$

где је:

$$\mu^0 = kT \ln \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (23)$$

Промена *Gibbs*-ове слободне енергије ΔG^σ на константној температури за адсорпцију 1 mol идеалног гаса је дата изразом:

$$\Delta G^\sigma = RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (24)$$

где је p_0 референтни притисак.

Аналогно се добија израз за промену *Gibbs*-ове слободне енергије ΔG^σ за адсорпцију из реалног раствора. За стандардно стање слободног адсорбата се узима најчешће течно стање, па је хемијски потенцијал дат изразом:

$$\mu^\sigma = kT \ln \left[\left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + kT \ln c_i(g/L) \quad (25)$$

тј.,

$$\mu^\sigma = \mu^0(T) + kT \ln c_i(g/L) \quad (26)$$

где је:

$$\mu_0(T) = kT \ln \left[\left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (27)$$

па је промена слободне енергије једнака:

$$\Delta G^\sigma = RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} \quad (28)$$

где је c_i концентрација компоненте i у раствору, а c_i^0 референтна концентрација.

Промена ентропије адсорпције ΔS^σ се добија из релације:

$$\Delta S^\sigma = (\Delta H^\sigma - \Delta G^\sigma)/T \quad (29)$$

где је ΔH^σ промена енталпије адсорпције. Добијене вредности термодинамичких величина су независне од физичког модела природе адсорпционог процеса. Оне могу да чине основу на бази које разне теорије о адсорпцији могу да се пореде са експериментом.

Изостерна топлота адсорпције је једна од основних термодинамичких величина које описују процес адсорпције, и она представља разлику моларне енталпије у течной фази и дифенцијалне моларне енталпије адсорбоване фазе. Податак о ослобођеној топлоти је важан при проучавању адсорпције зато што када се топлота ослободи при адсорпцији, ослобођена енергија се делимично апсорбује у чврстом адсорбенту и делимично расипа у околину. Део енергије који је апсорбован у адсорбенту подиже температуру честица и тај пораст темепратуре успорава кинетику адсорпције, јер брзина адсорпције молекула постаје контролисана брзином хлађења честица адсорбента у даљем току процеса адсорпције. Изостерна топлота адсорпције може да се

мења или не мора да се мења у току адсорпције. Она може да се добије из *van't Hoff*-ове једначине:

$$\frac{Q_{ads}}{RT^2} = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta \quad (30)$$

2.2.2. *Langmuir*-ова адсорпциона изотерма

Langmuir [19] је 1918. поставио модел адсорпције гаса који се заснива на неколико претпоставки:

- сви активни центри за адсорпцију су идентични и енергетски еквивалентни,
- за сваки активни центар се везује један молекул адсорбата,
- адсорпција се дешава у једном слоју,
- способност молекула да се веже на неки активни центар је независна од запоседнутости суседног активног центра, што значи да нема интеракције између адсорбованих молекула на површини и миграције у равни површине адсорбента.

Нека N_0 представља број активних центара по јединици површине. У складу са том претпоставком, број молекула који могу да се адсорбују је максимално N_0 . Када молекул адсорбата “погађа” део површине чврстог адсорбента који је већ покривен, он десорбује тако брзо да је ефекат еквивалентан рефлексији. Брзина адсорпције молекула из раствора на чврсту површину је $k_1\theta_1n$, где θ_1 представља део површине, који је слободан, тј. који није запоседнут адсорбованим молекулима, k_1 константа брзине адсорпције, а n број молекула адсорбата. Брзина десорпције адсорбованих молекула са чврсте површине је једнака $k_2\theta_2$, где је k_2 константа брзине десорпције и θ_2 је део

површине прекривен адсорбованим молекулима. Кад се успостави равнотежа, брзина адсорпције и брзина десорпције ће се изједначити и тада се добија:

$$k_1\theta_1n = k_2\theta_2 \quad (31)$$

где је $\theta_1 + \theta_2 = 1$. Одатле се добија:

$$\theta_2 = \frac{k_1n}{k_2 + k_1n} \quad (32)$$

Заменом $k_1/k_2 = k_L$, једначина (32) се трансформише у:

$$\theta_2 = \frac{k_Ln}{1 + k_Ln} \quad (33)$$

За адсорпцију адсорбата из раствора на површину чврстог адсорбента, *Langmuir*-ова изотерма, која подразумева монослојну адсорпцију на енергетски хомогеној површини, може да се представи као:

$$x_i = \frac{x_{mon}k_Lc_i}{1 + k_Lc_i} \quad (34)$$

где је k_L адсорпциона равнотежна константа, c_i концентрација раствора и x_{mon} адсорпциони капацитет монослоја.

Langmuir-ове константе могу да се добију линеаризацијом једначине (34):

$$\frac{c_i}{x_i} = \frac{1}{k_Lx_{mon}} + \frac{c_i}{x_{mon}} \quad (35)$$

при чему се са праве c_i/x_i у функцији од c_i може добити вредност x_{mon} из нагиба, који је једнак $(1/x_{mon})$, и вредност k_L из одсечка, који је једнак $(1/k_L x_{mon})$. *Langmuir*-ова једначина је применљива за адсорпцију на енергетски хомогеним површинама, где је за адсорпцију сваког молекула потребна једнака активациона енергија.

Ако користимо статистичко-термодинамички приступ, адсорбовани гас на чврстом адсорбенту можемо посматрати као канонски систем, јер он са околином размењује енергију и садржи у себи две врсте молекула: адсорбоване и неадсорбоване [18]. Статистичку суму стања система можемо изразити као производ две статистичке суме, које потичу од адсорбованих Z_a и неадсорбованих молекула Z_g .

$$Z = Z_a Z_g \quad (36)$$

Пошто систем садржи N молекула, од којих је N_a адсорбовано на адсорбенту и N_g у гасној фази и важи:

$$N_a + N_g = N = const \quad (37)$$

онда се све три статистичке суме могу изазити преко броја адсорбованих молекула:

$$Z_a(N_a) = Z_a(N_a) Z_g(N_a) \quad (38)$$

Статистичка сума идеалног гаса од N_g молекула је дата изразом:

$$Z_g(N_a) = \frac{z_g^{N-N_a}}{(N-N_a)!} \quad (39)$$

где z_g статистичка сума једног молекула гаса.

Претпоставимо да адсорбовани молекули не интерагују међусобно. Тада је статистичка сума адсорбованих молекула Z_a пропорционална са $z_a^{N_a}$, где је z_a статистичка сума једног адсорбованог молекула. Број начина на који се N_a молекула може адсорбовати на M адсорпционих центара изражен је пермутацијама са понављањем N_a и са $M-N_a$ једнаких елемената:

$$\frac{M!}{N_a!(M-N_a)!} \quad (40)$$

Када су сви адсорпциони центри попуњени и ако је у питању локализована адсорпција, статистичка сума адсорбованог гаса је:

$$Z_a = z_a^{N_a} \quad (41)$$

Тада је статистичка сума адсорбованог гаса дата изразом:

$$Z_a(N_a) = \frac{M!}{N_a!(M-N_a)!} z_a^{N_a} \quad (42)$$

и

$$Z(N_a) = \frac{M!}{N_a!(M-N_a)!} \frac{1}{(N-N_a)!} z_a^{N_a} z_g^{N-N_a} \quad (43)$$

Израз за статистичку суму је изведен за случај да је адсорбовано N_a молекула, међутим број адсорбованих молекула може бити од 0 до M и у складу са тим постоји $M+1$ различитих статистичких сума, које могу описати посматрани систем. Број адсорбованих молекула који одговара систему у равнотежи се добија из услова:

$$\left(\frac{\partial \ln Z(N_a)}{\partial N_a} \right)_{T,V,N} = 0 \quad (44)$$

Користећи *Stirling*-ову апроксимацију, на основу једначине (43) добија се израз:

$$\left(\frac{\partial \ln Z(N_a)}{\partial N_a} \right)_{T,V,N} = -\ln N_a + \ln(M - N_a) + \ln(N - N_a) + \ln z_a - \ln z_g \quad (45)$$

У равнотежи је:

$$\ln \left(\frac{(M - N_a)(N - N_a) z_a}{N_a z_g} \right) = 0 \quad (46)$$

тј.

$$\frac{(M - N_a)(N - N_a) z_a}{N_a z_g} = 1 \quad (47)$$

Пошто је $pV = (N - N_a)kT$ једначина (47) се може написати у облику:

$$\frac{M - N_a}{N_a} = \frac{z_a}{z_g} \frac{kT}{pV} \quad (48)$$

Пошто је степен покривености површине дат изразом $\theta = N_a / M$, једначина (48) се трансформише у:

$$\theta = \frac{1}{\frac{z_g}{z_a} \frac{kT}{pV} + 1} = \frac{\frac{z_a}{z_g} \frac{Vp}{kT}}{1 + \frac{z_a}{z_g} \frac{Vp}{kT}} = \frac{K(T)p}{1 + K(T)p} \quad (49)$$

где је $K(T)$ константа адсорпционо-десорпционог процеса и дата је изразом:

$$K(T) = \frac{z_a}{z_g} \frac{V}{kT} \quad (50)$$

Једначина (49) представља *Langmuir*-ову адсорпциону изотерму.

2.2.3. *Freundlich*-ова адсорпциона изотерма

Freundlich-ова адсорпциона изотерма [20,21] је емпиријска једначина која описује мултислојну адсорпцију на енергетски хетерогеној површини:

$$x_i = K_F c_i^{1/n} \quad (51)$$

где је x_i равнотежни адсорпциони капацитет, а K_F и n *Freundlich*-ове константе. *Freundlich*-ова константа K_F може да се дефинише као адсорпциони коефицијент или дистрибуциони коефицијент, док је *Freundlich*-ова константа “ n ” мерило одступања изотерме од линеарности, тј. фактор хетерогености. *Freundlich*-ове константе K_F и n могу да се добију линеаризацијом једначине (51):

$$\ln x_i = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_i \quad (52)$$

Из зависности $\ln x_i$ у функцији $\ln c_i$, вредност n се може одредити из нагиба, који је једнак $(1/n)$, и вредност K_F из одсечка, који је једнак $(\ln K_F)$.

2.2.4. SIPS (Langmuir - Freundlich) адсорпциона изотерма

Узимајући у обзир широку применљивост *Freundlich*-овог адсорпционог модела и његово одступање у области виших концентрација, где адсорбована количина расте континуално са порастом концентрације по једначини изотерме, у реалном систему се често достиже плато, тј. адсорбована количина постаје константна. *Sips* [22] је 1948. године предложио једначину сличног облика као *Freundlich*-ова једначина, која би боље описала понашање реалних система. По овом моделу са повећањем притиска или концентрације достиже се максимум адсорбоване количине:

$$x_i = x_{mon} \frac{(K_F c_i)^{1/n}}{1 + (K_F c_i)^{1/n}} \quad (53)$$

где су K_F и n *Freundlich*-ове константе, c_i концентрација раствора и x_{mon} адсорпциони капацитет монослоја. Разлика између ове једначине и *Langmuir*-ове једначине је у додатном параметру „ n “ у *Sips* једначини. Ако је вредност параметра „ n “ јединица, тада добијамо *Langmuir*-ову једначину применљиву на идеалне површине адсорбента. Параметар n карактерише хетерогеност система и обично има већу вредност од јединице и што је он већи, то систем има већу хетерогеност.

2.2.5. *Temkin*-ова адсорпциона изотерма

Temkin-ова адсорпциона изотерма је модел адсорпционе изотерме који подразумева хемисорпцију (активирану адсорпцију) адсорбата на адсорбент са униформном функцијом расподеле вероватноће топлоте адсорпције. Код овог модела претпоставља се да постоји интеракција адсорбат-адсорбат и

топлота адсорпције опада линеарно са степеном покривености површине[23]:

$$x_i = \frac{RT}{B} \ln(Ac_i) \quad (54)$$

где су А и В константе повезане са топлотом адсорпције. Израз (54) може да се прикаже у следећем облику:

$$x_i = \frac{RT}{B} \ln A + \frac{RT}{B} \ln c_i \quad (55)$$

Заменом $RT/B = b$ и $(RT/B) \cdot \ln A = a$, где су a и b *Temkin*-ове константе, добија се израз:

$$x_i = a + b \ln c_i \quad (56)$$

Temkin-ове константе, a и b , могу да се добију из једначине (56), вредност b из нагиба и вредност a из одсечка.

2.2.6. *Redlich-Peterson* адсорпциона изотерма

Redlich и *Peterson* [24] су предложили емпиријску једначину адсорпционе изотерме са три параметра, која је погодан модел за адсорпцију у широком опсегу концентрација.

$$x_i = \frac{K_R c_i}{1 + \alpha_R c_i^\beta} \quad (57)$$

где је параметар β експонент *Redlich-Peterson* изотерме и има вредност $\beta \leq 1$, а K_R и α_R су константе *Redlich-Peterson* изотерме.

Ова изотерма има линеаран облик при ниским степенима адсорпције, док при високим концентрацијама адсорбата има облик *Freundlich*-ове изотерме и прелази у *Langmuir*-ову изотерму када је $\beta = 1$. Линеаризацијом једначине (57) добија се израз:

$$\ln \left[\frac{K_R c_i}{x_i} - 1 \right] = \ln \alpha_R + \beta \ln c_i \quad (58)$$

2.2.7. Адсорпциона изотерма по ВЕТ-у (*Brunauer, Emmett, Teller*)

Претпоставимо да се на сваком адсорпционом центру може адсорбовати s ($0 \leq s \leq \infty$) молекула гаса. Систем се може посматрати као велики канонски ансамбл, који садржи један адсорпциони центар са адсорбатом и са околином размењује молекуле адсорбата и енергију [18]. Нека је у систему присутно N молекула адсорбата и може се адсорбовати на један адсорпциони центар од 0 до N молекула. Велика статистичка сума овог система ξ је дата изразом:

$$\xi = \sum_{s=0}^{\infty} \lambda^s z_a(s) \quad (59)$$

где $z_a(s)$ представља канонску статистичку суму адсорбоване масе од s молекула на посматраном адсорпционом центру, а λ^s је одговарајућа апсолутна активност.

Укупна статистичка сума адсорбованог гаса по свим адсорпционим центрима, под условом да су они независни, једнака је производу статистичких сума свих појединачних центара. Пошто су сви адсорпциони

центри еквивалентни и могу имати од 0 до ∞ адсорбованих молекула, онда је велика статистичка сума дата изразом:

$$\Xi = \xi^M = \left(\sum_{s=0}^{\infty} \lambda^s z_a(s) \right)^M \quad (60)$$

Средњи број адсорбованих молекула је дат изразом:

$$\overline{N}_a = M \lambda_a \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \lambda_a} \right)_{M,T} \quad (61)$$

док је средњи број молекула по једном адсорпционом центру дат изразом:

$$\overline{s} = \frac{\overline{N}_a}{M} = \lambda_a \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \lambda_a} \right)_{M,T} = \frac{\sum_{s=0}^{\infty} s \lambda^s z_a(s)}{\sum_{s=0}^{\infty} \lambda^s z_a(s)} = \sum_{s=0}^{\infty} s w(s) \quad (62)$$

где је $w(s)$ вероватноћа да ће се на једном центру адсорбовати s молекула.

Канонска статистичка сума једнодимензионалног гаса од s молекула, који су адсорбовани на посматраном адсорпционом центру може да се апроксимативно изрази као производ статистичких сума појединачних молекула:

$$\xi(s) = \sum_{s=0}^{\infty} \lambda^s \prod_{i=0}^s z_i = z_0 + \lambda z_0 z_1 + \lambda^2 z_0 z_1 z_2 + \dots \quad (63)$$

Средњи број честица по адсорпционом центру је једнак:

$$\bar{s} = \frac{\lambda z_1 + 2\lambda^2 z_1 z_2 + 3\lambda^3 z_1 z_2 z_3 + \dots}{1 + \lambda z_1 + \lambda^2 z_1 z_2} \quad (64)$$

Када су молекули гаса везани за активни центар енергијом везе карактеристичном за адсорпцију, а молекули другог и осталих слојева за молекуле слоја испод њих енергијом везе, која одговара енергији везе молекула у течной фази, тј. топлоти испаравања, канонске статистичке суме молекула у другом и вишим слојевима су једнаке:

$$z_2 = z_3 = \dots \quad (65)$$

Средњи број молекула по адсорпционом центру је тада дат изразом:

$$\bar{s} = \frac{\lambda z_1 (1 + 2\lambda z_2 + 3\lambda^2 z_2^2 + \dots)}{1 + \lambda z_1 (1 + \lambda z_2 + \lambda^2 z_2^2 + \dots)} \quad (66)$$

Ред у имениоцу је бесконачна геометријска прогресија, па се може сумирати и тада се добија:

$$\begin{aligned} \bar{s} &= \frac{\lambda z_1 (1 + 2\lambda z_2 + 3\lambda^2 z_2^2 + \dots)}{1 + \lambda z_1 \frac{1}{1 - \lambda z_2}} = \frac{\lambda z_1 (1 + 2\lambda z_2 + 3\lambda^2 z_2^2 + \dots)(1 - \lambda z_2)}{1 - \lambda z_2 + \lambda z_1} \\ &= \frac{\lambda z_1 (1 + \lambda z_2 + \lambda^2 z_2^2 + \dots)}{1 - \lambda z_2 + \lambda z_1} = \frac{\lambda z_1}{(1 - \lambda z_2 + \lambda z_1)(1 - \lambda z_2)} \end{aligned} \quad (67)$$

У равнотежи важе једнакости:

$$\lambda = \lambda_g, \lambda_g = e^{\mu_g/kT} = P e^{\mu_0/kT} \text{ или } \lambda_g = N_g/z_g = \frac{Vp}{z_g kT} \quad (68)$$

Увођењем смена:

$$c = \frac{z_1}{z_2} \text{ и } x = \lambda z_2 = \lambda_g z_2 = z_2 e^{\frac{\mu_0}{kT}} p = \frac{z_2}{z_g} \frac{V}{kT} p \quad (69)$$

Израз (67) се трансформише у

$$\bar{s} = \frac{cx}{(1-x+cx)(1-x)} \quad (70)$$

где је $cx = N_g z_1 / z_g$, а $x = p/p_0$.

Средњи број адсорбованих молекула по једном адсорпционом центру је једнак:

$$\bar{s} = \frac{\bar{N}_a}{M} = \frac{v}{v_m} \quad (71)$$

где је v запремина адсорбованог гаса и v_m запремина гаса адсорбована у монослоју. Израз (70) се тада трансформише у:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c(p/p_0)}{[1-p/p_0 + c(p/p_0)](1-p/p_0)} \quad (72)$$

Ова једначина представља адсорпциону изотерму за описивање вишеслојне адсорпције по BET-у. Линеаризовани облик је дат изразом:

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (73)$$

Ако прикажемо $p/v(p_0-p)$ као функцију p/p_0 , из нагиба и одсечка се може израчунати запремина монослоја v_m , која подељена са запремином

једног молекула даје број молекула у монослоју. Тај број помножен површином молекула даје специфичну површину адсорбента.

За адсорпцију адсорбента из раствора BET изотерма има облик:

$$\frac{c_i}{x_i(c_s - c_i)} = \frac{1}{x_{\max} c} + \frac{c - 1}{x_{\max} c} \frac{c_i}{c_s} \quad (74)$$

где је c_i концентрација адсорбата у раствору, c_s сатурациона концентрација адсорбата, x_i количина адсорбованог адсорбата по јединици масе адсорбента и x_{\max} максимална адсорбована количина адсорбата по јединици масе адсорбента.

2.2.8. Giles-ова класификација адсорпционих изотерми

Giles [25] је класификовао адсорпционе изотерме на основу њиховог иницијалног нагиба и облика. Све адсорпционе изотерме се могу поделити, према свом иницијалном нагибу на четири основне класе, *S* класу, код које је карактеристична вертикална оријентација адсорбованих молекула на површину, *L* класу (од "Langmuir"), код које се молекули равно адсорбују на површину или су понекад у питању адсорбовани јони са јаким интеракцијама, *H* ("high affinity") класа код које адсорбат има јак афинитет према адсорбенту и *C* класа ("constant partition") која има линеаран облик, при чему адсорбат дубоко продире у чврсти адсорбент.

Ова класификација је базирана на различитом облику иницијалног нагиба, који зависи од брзине промене расположивости адсорпционих

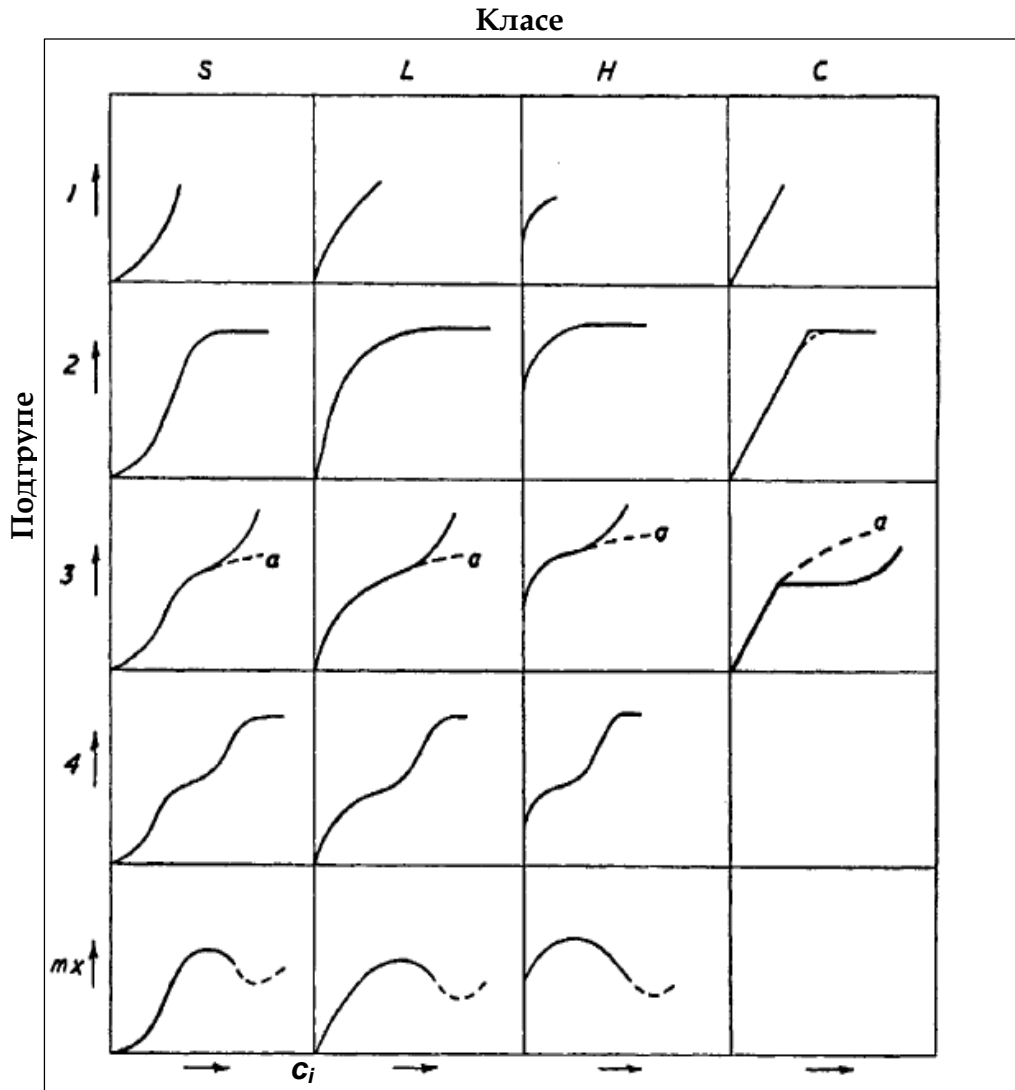
центра. Изотерма S типа се јавља када брзина адсорпције расте са порастом концентрације адсорбата у течной фази, при чему се повећава и расположивост адсорционих центара. У системима у којима се расположивост адсорционих центара смањује са повећањем концентрације адсорбата јавља се изотерма L типа. Изотерма H типа је специјалан случај L изотерме, који се јавља када адсорбент има велики афинитет према адсорбату, па је иницијални део изотерме такорећи вертикалан. Изотерма C типа се јавља у системима у којима је присутна константна расподела адсорбата између адсорбента и раствора, па се са повећањем концентрације раствора, повећава и број адсорционих центара и иницијални део изотерме је линеаран.

На основу облика платоа, промене нагиба и постојања једног или више максимума, класе се деле у подгрупе 1, 2, 3, 4 и *max*, која има максимум, како је приказано на слици 2.

Иницијални нагиб

Иницијални нагиб изотерме зависи од промене броја слободних адсорционих центара са порастом концентрације адсорбата у раствору у току адсорпције. У случају иницијалне фазе L изотерме, што се више адсорбата адсорбује, адсорциони центри су заузети у већем броју и мања је вероватноћа да ће молекул адсорбата доспети до слободног активног центра. У иницијалном делу S изотерме важи супротно, што се више адсорбата адсорбује, лакше је за следеће молекуле да се адсорбују. На основу тога се заључује да се прави асоцијација адсорбованих молекула, да између њих постоје јаке привлачне силе и да се везују један на други. Овакав случај се зове “кооперативна адсорпција”. Код C изотерми иницијални део је линеаран, тј.

број адсорпционих центара остаје константан при свим концентрацијама адсорбата до zasiћења, што се више молекула адсорбује, то се више активних центара ствара.



Слика 2. Gilles-ов класификациони систем адсорпционих изотерми [25]

S изотерма

Инцијални нагиб S изотерме показује да адсорпција дешава све брже са порастом концентрације адсорбата у раствору. У пракси, S крива се добија када су три услова задовољена: (a) молекул адсорбата је монофункционалан, (b) молекули адсорбата се привлаче интеракцијама средње јачине, које узрокују вертикално паковање у адсорбованом слоју и (c) постоји јака конкуренција за активни центар од окружујућих молекула адсорбата или молекула растварача. На пример, експериментално се добија S изотерма у случају адсорпције монохидроксилног фенола на поларном адсорбенту, као што је Al_2O_3 из поларног растварача, као што је вода или етанол [26]. Експериментално добијена S изотерма јавља се у системима у којима су адсорбовани молекули вертикално оријентисани и имају већу тежњу да формирају велике асоцијате, него да се један молекул изоловано адсорбује на активни центар. Такође, она се јавља и у случају адсорпције ароматичних планарних молекула који су адсорбовани нормално на површину или под неким углом са ароматичним језгрима окренутим један према другом.

Појава S изотерме може указати на присуство молекула нечистоћа, које конкуришу са адсорбатом за адсорпцију на адсорпциони центар. На пример, при адсорпцији *p*-нитрофенола из раствора бензена на SiO_2 добија се изотерма L типа. Ако су у бензену присутни трагови воде, молекули воде конкуришу са молекулима *p*-нитрофенола за расположиве адсорпционе центре и то смањује адсорпцију *p*-нитрофенола и L изотерма прелази у S изотерму [25].

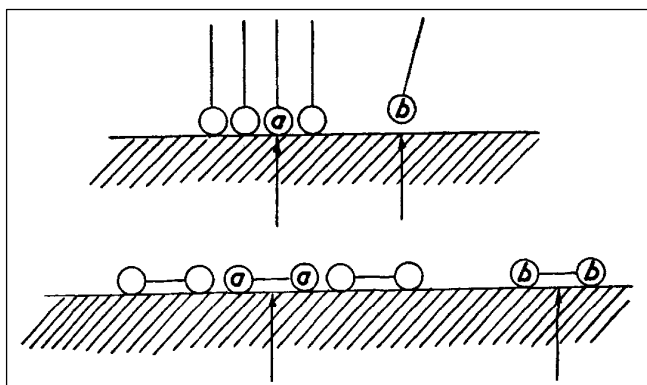
L изотерма

Код L изотерме иницијални нагиб криве показује да што се више молекула адсорбује на адсорбент, брзина адсорпције се смањује јер је све мање слободних активних центара за адсорпцију. Овај тип изотерме се јавља када су испуњени следећи услови: адсорбовани молекул је хоризонтално оријентисан и нема јаке конкуренције са молекулима растварача (слика 3) или се понекад молекул адсорбата адсорбује вертикално, али тада постоји слаба конкуренција са молекулима растварача.

Примери система код којих се јавља L изотерма су системи са високо поларним адсорбатом и адсорбентом, као што је фенол и алуминијум оксид и неполарним растварачем као што је бензен и системи у којима се адсорбују монофункционални јони са врло јаким међусобним привлачењем, рецимо јони сулфатних естера са дугачким алкилним ланцем, који се адсорбују из воде. Могуће је да су такви јони асосовани у раствору пре адсорпције и да се адсорбују у великим кластерима.

Код адсорпције јона са дугачким алкилним ланцима јасно се могу раздвојити услови у којима се при адсорпцији на различите адсорбенте добија S изотерма или L изотерма. У случају адсорпције олеатних јона на високо поларном адсорбенту, поларни део је окренут према адсорбенту, док је алкилни низ постављен споља, нормално на површину адсорбента, ако је густа расподела адсорпционих центара. Са порастом степена адсорпције, површина адсорбента постаје више хидрофобна. Оваквом систему одговара S адсорпциона изотерма.

Када су адсорпциони центри широко раздвојени хидрофобним регионима, алкилни ланци леже дуж површине адсорбента, хоризонтално и оваквом систему одговара L изотерма.



Слика 3. Монофункционални поларни молекул адсорбата (горе) и бифункционални поларни молекул адсорбата адсорбован на поларни адсорбент у поларном растварачу (доле) [26]

На слици 3 се јасно види да је молекул адсорбата много стабилнији кад се адсорбује на месту **a**, окружен са другим адсорбованим молекулима, него изолован у месту **b**. Као резултат се добија S изотерма (слика 3, горе). У случају бифункционалног молекула адсорбата, он је подједнако стабилан на месту **a**, окружен другим адсорбованим молекулима, и на месту **b**, где је изолован. При том је хоризонтално орјентисан и као резултат се добија L изотерма (слика 3, доле).

N изотерма

N изотерма је специјалан случај L изотерме, у коме инципијални део такорећи вертикалан. У овом случају између молекула адсорбата и адсорбента постоји јака интеракција и афинитет адсорбата према адсорбенту, тако да се он из разблаженог раствора великом брзином

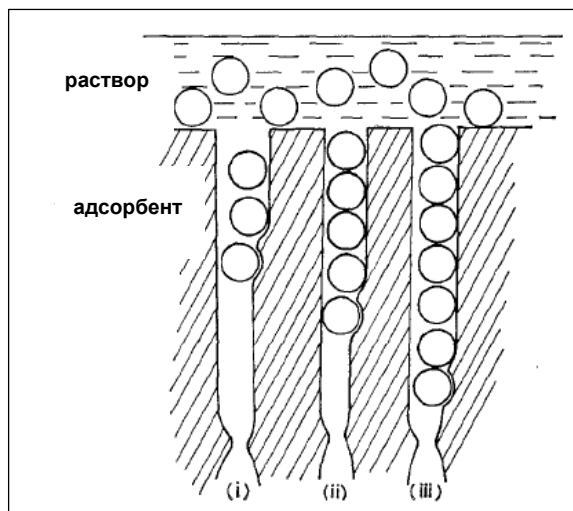
адсорбује. Адсорбоване врсте у овом случају су најчешће великих димензија, тј., јонске мицеле или полимерни молекули, али некад су у питању и појединачни јони, који се измењују са другима, на пример, сулфоновани јони боја који се измењују са хлоридним јонима на алуминијум оксиду. У најекстремнијем облику, крива је хоризонтална линија која пресеца вертикалну осу. За облик H изотерме карактеристичан је широк плато, који указује на енергетску баријеру за формирање другог слоја, због електростатичког одбијања са адсорбованим мицелама.

С изотерма

С изотерма је окарактерисана линеарним иницијалним делом и оштрим прелазом до максимума могуће адсорпције, где долази до нагле промене у виду хоризонталног платоа. Линеарност иницијалног дела показује да број адсорпционих центара остаје константан, тј. што се више адсорбата адсорбује, више места се мора стварати за адсорпцију.

С изотерма се јавља у случају порозног адсорбента са областима које имају различити степен кристаличности и адсорбата са већим афинитетом за адсорбент него за растварач и добре продорне моћи у поре адсорбента због своје геометрије или стања у коме се налази. Линеарност показује да број активних центара остаје константан, тј. што се више адсорбата адсорбује истовремено и више активних центара настаје. Адсорбат може да раскине неке унутрашње везе у адсорбенту лакше него молекул растварача и може да продре у адсорбент у област у коју није продро растварач. Чим се адсорбује први молекул из неке групе молекула, то омогућава осталима да продру у адсорбент и да се адсорбују (слика 4). Тада изотерма нагло мења правац и формира се плато. Линеарни део показује да адсорбат продире у део

адсорбата недоступан за растварач. Изотерма С типа се јавља у случају нејонских или монојонских ароматичних адсорбата на хидрофобним полимерима.



Слика 4. Адсорпција на микропорозном адсорбенту при чему се добија С изотерма [26]

Утврђивање монослојности

Скоро свака довољно комплетна изотерма има или плато или прегиб („колена“). Изотерме подгрупе 1 су некомплетне, тј. засићење није постигнуто, вероватно због експерименталних услова. Плато, односно почетак линеарног дела изнад „колена“ представља „први ниво засићења“ површине, тј. услове у којима су сви активни центри на површини попуњени и даља адсорпција може да се дешава само на новим површинама. Тај „први ниво засићења“ површине представља монослој и при томе то не мора да буде густо пакован слој молекула или јона. Тај монослој може да садржи: (а) молекуле расварача као и адсорбата или (b) само изоловане кластере адсорбата адсорбоване на

већини активних центара или (с) садржи јонске мицеле, које су адсорбоване у густом паковању или добро одвојене.

Ширина платоа или промена нагиба у превојној тачки

У пракси прецизност одређивања капацитета монослоја варира. Некад изотерма има широк плато (слика 2, L2), док у великом броју случајева изотерма има само малу промену нагиба у превојној тачки (слика 2, H3). У неким случајевима, позиција ове тачке није баш јасна (слика 2, L4).

Широки плато се јавља када постоји висока енергетска баријера која је потребна да се савлада да би се поновна адсорпција десила на новим активним местима, после попуњеног монослоја на једној групи активних центара. Адсорбат тада има виши афинитет према растварачу него према молекулима који су адсорбовани у монослоју. Изотерме са широким платоом се добијају при адсорпцији јонских мицела; у том случају ће површина чврстог адсорбента, када је покривена адсорбованим мицелама, тежити да одбије друге мицеле истог наелектрисања.

Узак плато значи да адсорбовани молекули има сличан афинитет према другим молекулима адсорбата као и према површини на коју се адсорбује. Изотерма типа L3a (слика 2) такође нема плато. Овакав облик изотерме се јавља у следећем примеру: молекули фенола се адсорбују из воде на алуминијум оксиду водоничним везама преко водоника из -ОН групе, и због тога спољашња површина адсорбованог слоја коју чине бензенова језгра имају мањи афинитет према молекулима фенола, него сама површина. Нитрофенолни молекули адсорбовани из бензена се насупротив томе густо пакују, и површина слоја који је адсорбован има велики афинитет ка другим молекулима нитрофенола, већи него „чиста“ површина. Изотерме иза

превојне тачке расту високо без превоја до нивоа који представља адсорпцију неколико слојева. Ово може да се објасни претпоставком да адсорбовани молекули фенола су тако распоређени, да су им хидроксилне групе окренуте горе и доле и у контакту са спољним растварачем и другим молекулима фенола и алуминијум оксидом. Ако су молекули у сваком слоју на исти начин оријентисани, имаће исти афинитет према новим молекулима у следећем слоју или према растварачу, па то доводи до другог и константног нагиба изотерме.

Појава другог платоа

Подгрупе 3 и 4 су облици изотерме који се могу јавити у развоју адсорпције на некој површини и подгрупи 4, тј. други плато представља потпуно засићење нове површине, која је добијена адсорбовањем у монослоју. Ова фаза адсорпције није увек могућа, па се у експерименту јавља крива која припада подгрупи 3.

Појава максимума

Када се јави пад нагиба изотерме после превојне тачке, изотерма има максимум (подгрупа *тх*). То се вероватно дешава у току асоцијације адсобата у раствору, тј. са порастом количине адсорбата који се удружују у асоцијате, који је бржи него пораст количине адсорбата који се адсорбује. Примери су р-амино-азо-бензен и р-нитрофенол на вуни из бензена, анјонски детерџенти на вуни, метанол на најлону итд., где се максимум појављује на концентрацији адсорбата у раствору, која је мало већа од критичне концентрације за формирање мицела. Некад се јавља минимум после првог максимума и нагиб криве поново расте.

Giles-ов систем класификације адсорпционих изотерми се користи у предвиђању адсорпционог механизма при адсорпцији из раствора, да се добију информације о физичкој природи адсорбата и површини адсорбента. Теоријска интерпретација облика изотерме која је дата у раду [25] потврђена је у великом броју експерименталних примера [26]. Коришћење овог система класификације изотерми пружа помоћ у идентификацији адсорпционог механизма; омогућава да се претпостави орјентација молекула адсорбата и потенцијална промена орјентације, одређивање разлике у адсорпцији једног и више молекула на један активни центар, детекција нечистоћа или трагова воде у растварачу и мерење специфичне површине адсорбента.

2.3. Кинетика адсорције из раствора

Адсорпциони процес може да се опише са неколико узастопних кинетичких ступњева:

- дифузни транспорт молекула адсорбата кроз запремину система до адсорпционог центра;
- дифузија кроз слој од честица адсорбата, који окружују адсорбент;
- дифузија кроз поре адсорбента;
- адсорпција на површини чврстог адсорбента посматрана као хемијска реакција.

У зависности од тога који од ових ступњева контролише брзину реакције, разне једначине су предложене у литератури да опишу адсорпцију.

За реакције у чврстом стању у изразима за брзину реакције фигурише степен одвијања реакције α , због немогућности да се брзина реакције изрази преко концентрација. Брзина реакције може да се изрази као $d\alpha/dt$ и када је завршена степен реакције је једнак $\alpha=1$. У случају адсорпције, α је степен адсорпције.

Многи фактори утичу на реактивност реактанта у чврстом стању, тј. ако се реакција одвија на површини чврстог стања као у случају адсорпције, као што су: величина честица, јер ако су честице мање, већа је површина адсорбента за дату запремину, физичке карактеристике површине, јер је реактивност одређена присуством неправилности и дефеката, бројем и распоредом активних центара, формирањем и растом центара нове фазе.

Брзина адсорпције зависи од броја судара молекула адсорбата са површином адсорбента и може да се изрази једначином [28]:

$$R_{ads} = SZ = S \frac{kT}{(2\pi mkT)^{1/2}} c_i \quad (75)$$

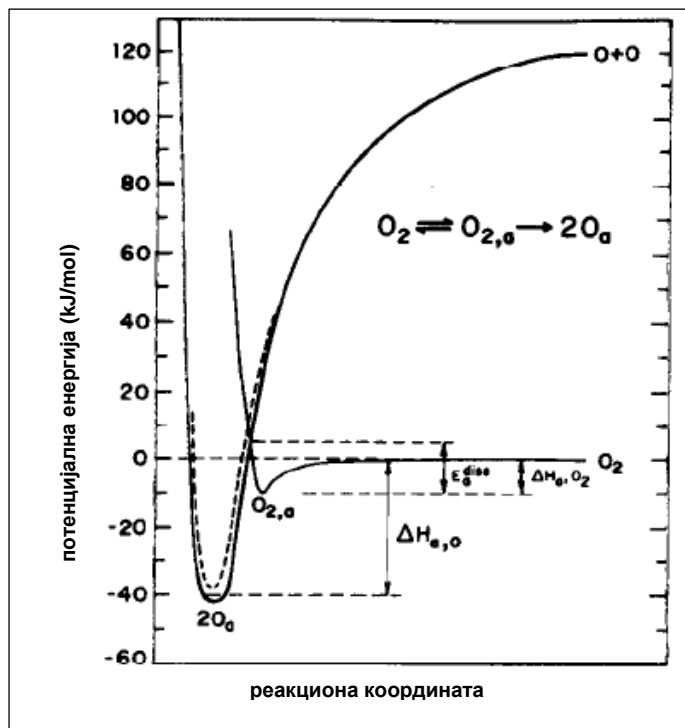
где је R_{ads} брзина адсорпције, c_i концентрација молекула адсорбата, S вероватноћа адсорпције молекула адсорбата који „погађа“ површину, тј. вероватноћа „слепљивања“, Z укупан број молекула адсорбата који „погађа“ површину по јединици површине адсорбента, m маса молекула, k Boltzman-ова константа и T температура.

Да би дошло до адсорпције молекула који погађа површину адсорбента, потребно је да се испуне три услова: постојање незапоседнутог адсорпционог центра на које се може адсорбовати молекул адсорбата, довољна енергија при судару једнака или већа од енергије активације и

испуњавање потребне орјентације молекула адсорбата у односу на површину адсорбента и сагласност растојања атома у молекулу адсорбента.

Испуњење првог услова зависи од степена покривености површине θ и одговарајуће вероватноће, коју можемо изразити као $f(\theta)$. У случају хомогене површине и ако је један део површине заузет адсорбатом, $f(\theta)=1-\theta$. Вероватноћа испуњења другог услова се може изразити као $\exp(-E_{ads}/RT)$, где је E_{ads} енергија активације адсорпције.

Типичан пример је адсорпција кисеоника O_2 на површину сребра $Ag(110)$ [28]. Приликом хемисорпције дешава се дисоцијација молекула кисеоника. На слици 5 је приказана промена потенцијалне енергије при адсорпцији молекула кисеоника O_2 на површину сребра $Ag(110)$. Крива обележена са O_2 представља промену потенцијалне енергије при приласку молекула адсорбата површини. На њој се налази плитак минимум који одговара енергији физичке адсорпције, на растојању једнаком збиру *van der Walls*-ових радијуса атома сребра на површини и молекула кисеоника. Крива обележена са $O+O$ представља промену потенцијалне енергије за два атома кисеоника. При приближавању атома кисеоника површини сребра формирају се хемијске везе и на кривој потенцијалне енергије се уочава дубоки минимум, који одговара збиру ковалентних радијуса атома сребра и атома кисеоника. Две криве се секу и што значи да молекул кисеоника може бити прво физички адсорбован, пре него што претрпи дисоцијацију, која води хемисорпцији атома кисеоника. Постојање активационе енергије за хемисорпцију зависи од релативног положаја две криве потенцијалне енергије.



Слика 5. Промена потенцијалне енергије при адсорпцији кисеоника O_2 на површину сребра Ag [28]

Вероватноћа адсорпције молекула адсорбата који удара у површину, тј. вероватноћа „слепљивања“ може да се представи следећим изразом [29]:

$$S = \sigma f(\theta) \exp(-E_{ads}/RT) \quad (76)$$

где је σ којефицијент кондензације, једнак вероватноћи испуњења поменутог трећег услова везаног за сагласност орјентације молекула адсорбата у односу на површину адсорбента и сагласност растојања атома у молекулу адсорбента.

Претпоставимо да је површина енергетски хомогена и да се сваки адсорбовани молекул везао за један активни центар. У том случају адсорпцију можемо да посматрамо као хемијску реакцију између молекула

адсорбата и слободних активних центара. На основу теорије апсолутних брзина за брзину бимолекулских реакција добија се:

$$R_{ads} = \chi \frac{k T}{h} \frac{z_{\#}}{z_s z_{ads}} c_i c_{ads} \exp(-E_{ads}/RT) \quad (77)$$

где је χ трансмисиони коефицијент, који је близак јединици, $z_{\#}$ статистичка сума активираниог комплекса, z_s статистичка сума адсорбата, z_{ads} статистичка сума адсорбента, c_i концентрација адсорбата и c_{ads} концентрација активних центара по јединици површине и једнака је $L(1-\theta)$, где је L број активних центара по јединици површине. Активни центри на површини не могу да се померају ни ротирају, па је укупна статистичка сума адсорбента једнака јединици.

Укупна статистичка сума адсорбата је дата изразом:

$$z_s = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} b_s \quad (78)$$

где је b_s унутрашња статистичка сума, а укупна статистичка сума активираниог комплекса:

$$z_{\#} = \frac{2\pi mkT}{h^2} b_{\#} \quad (79)$$

Заменом једначина (78) и (79) у једначину (77) добија се:

$$R_{ads} = \chi \frac{kT}{(2\pi mkT)^{1/2}} L(1-\theta) \frac{b_{\#}}{b_s} \exp(-E_{ads}/RT) c_i \quad (80)$$

где је:

$$\frac{z_{\#}}{z_s} = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \frac{b_{\#}}{b_s} \quad (81)$$

Нека је активирани комплекс локализован на одређеном активном центру. Тада је укупна статистичка сума активiranог комплекса производ статистичких сума за ротацију и вибрацију, тј. $z_{\#} = b_{\#}$, укупна статистичка сума активiranог комплекса је једнака унутрашњој статистичкој суми. Тада се добија израз за брзину адсорпције:

$$R_{ads} = \chi kT \frac{h^2}{(2\pi mkT)^{3/2}} L(1-\theta) \frac{b_{\#}}{b_s} \exp(-E_{ads}/RT) c_i \quad (82)$$

Изједначавањем овог израза са једначином (76), и комбиновањем са једначином (81) за случај када је $f(\theta)=1-\theta$ добија се:

$$R_{ads} = \sigma(1-\theta) \exp(-E_{ads}/RT) \frac{kT}{(2\pi mkT)^{1/2}} c_i \quad (83)$$

Упоредивањем израза (80) и (82) добија се коефицијент кондензације σ у случају локализоване адсорпције:

$$\sigma = \chi \frac{b_{\#}}{b_s} L \frac{h^2}{2\pi mkT} \quad (84)$$

У случају нелокализоване адсорпције упоређивањем израза (83) и (82) добија се коефицијент кондензације σ :

$$\sigma = \chi \frac{b_{\#}}{b_s} \quad (85)$$

Ако је површина адсорбента хетерогена, тј. топлота адсорпције различитих адсорпционих центара је различита, па тиме и енергије

активације, тада важи следећа релација између топлоте и енергије активације за хемисорпцију:

$$\Delta E_{s,ads} = -\alpha \Delta Q_{s,ads} \text{ или } E_{s,ads} = E_{0,ads} - \alpha Q_{s,ads} \quad (86)$$

где је α коефицијент ($0 < \alpha < 1$). Одавде следи да за хетерогене површине на рачун смањења топлоте адсорпције са растом степена покривености површине, енергија активације расте, а константа брзине рекације се смањује. Експериментални подаци показују да се у већини случајева брзина адсорпције смањује са порастом степена покривености утолико брже, него што би се могло очекивати из израза за хомогене површине.

За хетерогену површину ти изрази могу да се примене на мали део површине ds и у оквиру те мале области активни центри су еквивалентни, тј. имају исте енергија активације и топлоте адсорпције. Брзина адсорпције на таквом делу површине – „острву“ је једнака:

$$\begin{aligned} R_{s,ads} &= K_0 \exp(-E_{s,ads}/RT)(1-\theta_s)c_i ds \\ &= K_0 \exp(-E_{s,ads}/RT)c_i \frac{ds}{1+b_0 \exp(Q_{ads}/RT)c'} \end{aligned} \quad (87)$$

где је c_i концентрација адсорбата, а c' концентрација адсорбата при степену покривености θ_s , тј. концентрација при којој је степен покривености θ_s равнотежан. Када је $c_i = c'$ то одговара равнотежи, док је при $c_i > c'$ брзина адсорпције већа од брзине десорпције, а при $c_i < c'$ брзина адсорпције мања од брзине десорпције.

Адсорпција на мале делове површине адсорбента – „острва“ зависи како од брзине адсорпције, тако од могућности премештања адсорбованих честица са једне групе активних центара на другу. Претпоставимо да се то

премештање дешава тако брзо, да се адсорпција на сва острва дешава са једнаком променом слободне енергије, тј. концентрација c' је једнака за сва острва. Брзина адсорпције је дата једначином:

$$R_{ads} = K_0 c_i \int_0^1 \frac{\exp(E_{s,ads} / RT)}{1 + b_0 \exp(Q_{s,ads} / RT) c'} ds \quad (88)$$

Вредност интеграла зависи од функције расподеле топлоте адсорпције и енергије активације адсорпције по површини. У случају равномерне хетерогености важи израз:

$$Q_{s,ads} = Q_{ads} + \frac{s}{\rho} \quad (89)$$

где је ρ степен хетерогености. Комбиновањем једначина (89) и (86) добија се зависност енергије активације „острва“ од површине s :

$$E_{s,ads} = E_{0,ads} - \frac{\alpha s}{\rho} \quad (90)$$

Узимајући у обзир ову зависност и увођењем параметра $f = 1/(\rho RT)$, једначину (87) можемо представити у следећем облику:

$$\begin{aligned} R_{ads} &= K_0 c_i \int_0^1 \frac{\exp(-E_{0,ads} / RT) \exp(\alpha fs)}{1 + b_0 \exp(Q_{ads} / RT) \exp(fs) c'} ds \\ &= K'_0 c_i \int_0^1 \frac{\exp(\alpha fs)}{1 + a_0 \exp(fs) c'} ds \end{aligned} \quad (91)$$

где је:

$$a_0 = b_0 \exp(Q_{ads} / RT) \quad (92)$$

и

$$K'_0 = K_0 \exp(-E_{0,ads}/RT) \quad (93)$$

где су a_0 и a адсорпциони коефицијенти при минималним и максималним топлотама адсорпције. Интеграцијом израза (91) и у случају адсорпције на равномерно хетерогеној површини и у области средње вредности степена покривености површине, када су истовремено испуњена два услова:

$$a_0 c' \ll 1 \quad \text{и} \quad a c' \gg 1 \quad (94)$$

добиа се израз за брзину адсорпције:

$$R_{ads} = \frac{K_0 c_s}{(a_0 c')^\alpha f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \quad (95)$$

где је $f = 1/(\rho RT)$. Комбиновањем ове једначине са једначином Темкин-ове изотерме у следећем облику:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(ac_i) = \frac{1}{f} \ln a_0 (\exp f) c' \quad (96)$$

добиа се:

$$(a_0 c')^\alpha = \exp(\alpha \theta f) / \exp(\alpha f) \quad (97)$$

Тада се добија једначина за брзину адсорпције у случају адсорпције на равномерно хетерогеној површини:

$$R_{ads} = \frac{K'_0 \exp(\alpha f) c_s}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \exp(-\alpha f \theta) = A c_i \exp(-\alpha f \theta) \quad (98)$$

Види се да је брзина адсорпције експоненцијално зависна од степена покривености површине.

Брзину адсорпције можемо изразити преко укупног степена покривености површине θ ,

$$R_{ads} = L d\theta/dt \quad (99)$$

где је t време адсорпције.

Једначина (96) може да се представи у диференцијалном облику:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{A}{L} c_i \exp(-\alpha f \theta) \quad (100)$$

Интеграцијом ове једначине у области од 0 до τ , полазећи од тога да је при $t=0$, $\theta=0$ добијамо:

$$\theta = \frac{1}{\alpha f} \ln\left(\frac{A\alpha f}{L} c_i t + 1\right) \quad (101)$$

Јединица у једначини (101) се може занемарити при вредностима τ које нису превише мале и тада се добија:

$$\theta = \frac{1}{\alpha f} \ln\left(\frac{A\alpha f}{L} c_i t\right) \quad (102)$$

Овај облик кинетичке једначине хемисорпције на равномерно хетерогеној површини је сличан *Temkin*-овој изотерми адсорпције, али је линеарна зависност степена покривености површине од логаритма концентрације замењена линеарном зависношћу од логаритма времена.

Може се закључити да се из облика изотерме може стећи увид у карактер хетерогености, тј. може се одредити функција расподеле топлоте адсорпције по површини и обрнуто, знајући функцију расподеле топлоте адсорпције, може се предвидети који тип изотерме одговара тој расподели. Такође из облика зависности равнотежног степена покривености површине од времена, можемо наћи функцију расподеле енергије активације по површини, или на основу познате функције расподеле енергије активације по површини може се пронаћи кинетички модел адсорпције.

2.4. Кинетика десорпције

Активирани комплекс процеса десорпције се разликује од активираног комплекса адсорпције само по супротном смеру кретања дуж реакционе координате. Размотримо случај када су оба стања – адсорбована честица и активирани комплекс или локализовани или нелокализовани. Брзина десорпције се може изразити једначином [29]:

$$R_{des} = \chi \frac{kT}{h} \frac{z_{\#}}{z_s} \exp(-E_{des}/RT) c_s \quad (103)$$

где су z_s и c_s укупна статистичка сума адсорбата и концентрација адсорбата; E_{des} енергија активације десорпције. Ако су адсорбована честица и активирани комплекс локализовани, они немају транслаторне степене слободе, па је укупна статистичка сума и адсорбоване честице и активираног комплекса једнака њиховим одговарајућим унутрашњим статистичким сумама. Ако адсорбована честица и активирани комплекс нису локализовани, укупна статистичка сума садржи члан, који потиче од

транслаторног кретања, па пошто им је транслациона статистичка сума једнака, па у оба случаја важи $z_{\#}/z_s = b_{\#}/b_s$.

Концентрација адсорбованих честица може да се изрази преко степена покривености површине $c_s = L\theta$. Брзина десорпције тада може да се изрази једначином:

$$R_{des} = \chi \frac{kT}{h} L \frac{b_{\#}}{b_s} \exp(-E_{des}/RT) \theta \quad (104)$$

Израз за брзину десорпције се усложњава ако при локализацији адсорбоване честице активирани комплекс задржава слободу кретања по површини. У том случају стварање активираног комплекса из адсорбоване честице се врши стварањем активног центра, тј.

$$c_s \Leftrightarrow c_{\#} + c_{ads} \quad (105)$$

И брзина десорпције може да се представи једначином:

$$R_{des} = \chi \frac{kT}{h} \frac{z_{\#}}{z_s} \exp(-E_{des}/RT) \frac{c_s}{c_{ads}} \quad (106)$$

Пошто активирани комплекс може да се креће по површини, тада је:

$$z_{\#} = (1-\theta) \frac{2\pi m kT}{h^2} b_{\#}; z_s = b_s; \frac{c_s}{c_{ads}} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (107)$$

Када то убацимо у једначину (106) добијамо:

$$R_{des} = \chi \frac{2\pi m (kT)^2}{h^3} \frac{b_{\#}}{b_s} \exp(-E_{des}/RT) \theta \quad (108)$$

Ако је адсорбована честица нелокализована, такође је и адсорпциони комплекс нелокализован.

У случају да је површина адсорбента енергетски хетерогена, једначина (108) може да се примењује само у малим областима степена покривености површине, у оквиру којих се мало разликују топлоте и енергије активације десорпције. Брзина десорпције са једног таквог „острва“ може да се изрази на следећи начин [28]:

$$\begin{aligned} R_{s,d} &= K_{0,des} \exp\left(-\frac{E_{s,des}}{RT}\right) \theta_s ds \\ &= K_{0,des} \exp\left(-\frac{E_{s,des}}{RT}\right) \frac{b_0 \exp(Q_{ads}/RT) c'}{1 + b_0 \exp(Q_{ads}/RT) c'} ds \end{aligned} \quad (109)$$

где је θ_s степен десорпције са „острва“ s , $E_{s,des}$ одговарајућа енергија активације за десорпцију, а c' концентрација адсорбата у посматраном „острву“. Којефицијент $K_{0,des}$ је коефицијент брзине десорпције и његова вредност зависи од тога да ли су адсорбована честица и активирани комплекс локализовани или не. Када је концентрација c' већа од концентрације адсорбата у раствору c_i , онда ће брзина десорпције бити већа од брзине адсорпције и количина адсорбата адсорбована на површини чврстог адсорбента ће се смањивати.

Претпоставимо да је концентрација адсорбата у свим „острвима“ једнака. Укупна брзина десорпције по целој површини адсорбента је дата изразом:

$$R_{des} = K_{0,des} \int_0^1 \frac{\exp(-E_{s,des}/RT) b_0 \exp(Q_{s,ads}/RT) c'}{1 + b_0 \exp(Q_{s,ads}/RT) c'} ds \quad (110)$$

Узимајући у обзир да је:

$$E_{s,des} = E_{s,ads} + Q_{s,ads} \quad (111)$$

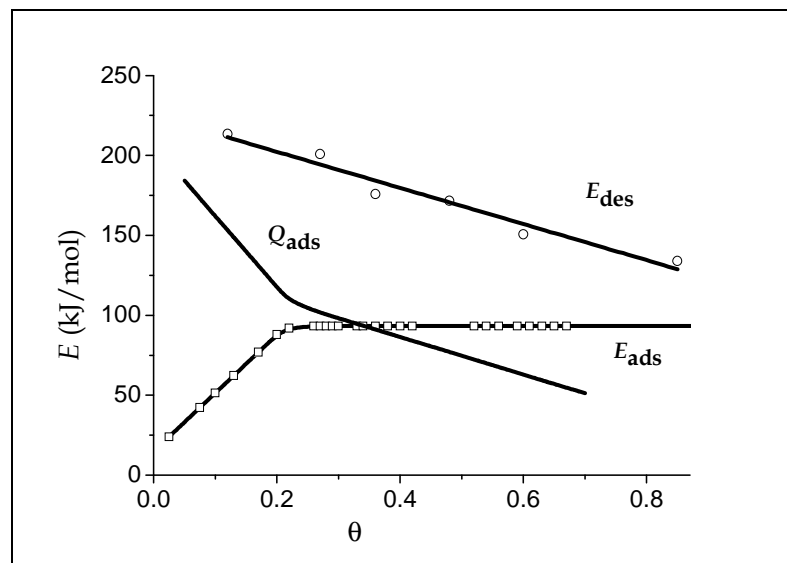
и везу између енергије и топлоте адсорпције дату изразом:

$$E_{s,des} = E_{ads} - \alpha Q_{s,ads} \quad (112)$$

одакле се види да енергија активације адсорпције расте на хетерогеној површини са смањењем топлоте адсорпције ($0 < \alpha < 1$), добија се зависност енергије активације десорпције од топлоте адсорпције:

$$E_{s,des} = E_{ads} + (1 - \alpha)Q_{s,ads} \quad (113)$$

На слици 6 се види да енергија десорпције може да се добије као збир топлота адсорпције и енергије активације адсорпције у случају хемисорпције.



Слика 6. Енергија активације адсорпције и десорпције и топлота адсорпције за хемисорпцију азота на гвожђе као катализатор у функцији степена адсорпције [27]

У случају равномерне хетерогености:

$$Q_{s,ads} = Q_{ads} + \frac{s}{\rho} \quad (114)$$

и узимајући у обзир:

$$E_{s,des} = E_{0,ads} + (1 - \alpha)Q_{ads} + \frac{1 - \alpha}{\rho}s = E'_{0,des} + \frac{1 - \alpha}{\rho}s \quad (115)$$

добија се израз за брзину десорпције:

$$\begin{aligned} R_{des} &= K_{0,des} \int_0^1 \frac{\exp(-E'_{0,des}/RT) \exp[-(1 - \alpha)fs] b_0 \exp(Q_{ads}/RT) \exp(fs)c'}{1 + b_0 \exp(Q_{ads}/RT) \exp(fs)c'} ds \\ &= K'_{0,des} \int_0^1 \frac{\exp[-(1 - \alpha)fs]}{1 + \frac{1}{a_0 c'} \exp(-fs)} ds \end{aligned} \quad (116)$$

где је:

$$a_0 = b_0 \exp(Q_{ads}/RT) \quad (117)$$

и

$$K'_{0,des} = K_{0,des} \exp(-E'_{0,des}/RT) \quad (118)$$

Интеграцијом израза (116) у области средњих степена покривености површине, тј. где важи:

$$a_0 c' \ll 1 \quad a c' \gg 1 \quad (119)$$

добија се:

$$R_{des} \approx \frac{K'_{0,des} (a_0 c')^{1-\alpha}}{f} \frac{\pi}{\sin(1 - \alpha)\pi} = \frac{K'_{0,des} (a_0 c')^{1-\alpha}}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \quad (120)$$

У случају површине која је равномерно хетерогена, тј. када топлота адсорпције опада линеарно са површином адсорбента, важи једначина изотерме адсорпције:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(ac_i) \quad (121)$$

па се добија да је:

$$a_0 c' = \exp(f\theta) \exp(-f) \quad (122)$$

Комбиновањем једначина (120) и (122) добија се израз за брзину десорпције:

$$R_{des} = \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \frac{K'_0}{f} \exp[-(1-\alpha)f] \exp[(1-\alpha)f\theta] = A' \exp[(1-\alpha)f\theta] \quad (123)$$

где је A' константа. Види се да у случају равномерне хетерогености, брзина десорпције експоненцијално зависи од степена покривености површине.

2.5. Кинетика ослобађања лекова из хидрогела

Хидрогелови су умрежене полимерне структуре које могу да бубре у воденом окружењу, имају изразиту хидрофилност, биокомпатибилност и нетоксичност. Због ових карактеристика, хидрогелови могу да се користе у широком интервалу примене, као што су медицинске, фармацеутске и примене у области заштите животне средине. Једна од најважнијих особина хидрогелова је да контролисано и циљано ослобађају лекове у специфичне области тела, што отвара могућност примене у терапеутске сврхе [30,31].

Способност бубрења хидрогелова омогућава апсорбовање или ослобађање велике количине лека или активне супстанце [32]. Хидрогелови полиакрилне киселине (РАА) и њених кополимера су често коришћени као носачи у системима за контролисано ослобађање лекова протеклих година [33].

За примену хидрогела, као средства за ослобађање лека и оптимизацију фармацеутске примене, од највеће је важности познавати механизам и кинетичке параметре процеса ослобађања лекова из хидрогелова. Постоји више математичких модела, који су развијени да опишу кинетику ослобађања лекова из полимерних мрежа. Експериментални резултати углавном иду у прилог тврђењу да кинетика отпуштања из хидрогелова зависи од више фактора, као што су састав полимера, геометрија хидрогела, степен бубрења, растварање и дифузија адсорбата кроз хидрогел [34].

Кинетички модели за отпуштање молекула лекова из хидрогела базирани су на лимитирајућем стадијуму који одређује брзину реакције[35] :

- модели чија је кинетика одређена брзином дифузије
- модели чија је кинетика одређена брзином бубрења хидрогела
- модели чија је кинетика одређена брзином хемијске реакције

Физичкохемијске карактеристике хидрогелних мрежа, као и избор начина ослобађања из хидрогела одређује механизам којим се молекул лека ослобађа из хидрогела. Уградња молекула лека у хидрогел се може извршити на два начина.

Молекул лека се може уградити у хидрогел после формирања полимерне мреже. Ако се користи хидрогелни систем за који се лек хемијски

не везује, уградња се врши дифузијом молекула лека у хидрогел, као и отпуштање везаног молекула лека из хидрогела и брзина реакције ће бити одређена дифузијом и/или бубрењем гела.

Други начин уграђивања молекула лека у структуру хидрогела је мешање лека или једињења са везаним молекулом лека са полимерним прекурсором и полимерна мрежа се формира најчешће тако да је лек хемијски везан. У оваквим системима, ослобађање лека из хидрогела може да буде контролисано дифузијом, бубрењем хидрогела, реверзибилним лек-полимер интеракцијама или деградацијом слабих ковалентних веза.

2.5.1. Модели у којима је брзина ослобађања лека дифузионо контролисана

Модели у којима је брзина ослобађања лека из хидрогела одређена брзином дифузије лека су најшире применљиви на кинетику отпуштања лека из хидрогелова. Код порозних хидрогелова, где је величина пора доста већа од димензија молекула лека, дифузиони коефицијент је повезан са порозношћу и умрежености хидрогела. За непорозне хидрогелове и порозне гелове са величином пора реда величине молекула лека, дифузиони коефицијенти су ниски услед стерног одбијања ланаца полимера у полимерној мрежи. Код хидрогелова са великим порама, где су димензије пора много веће од запремине молекула лека дифузиони коефицијенти расту са порастом димензија пора.

Дифузија молекула лека из хидрогелова који јако бубре се најбоље описује *Fick*-овим законом [36]. За систем у коме је лек уграђен у хидрогел и окружен полимерном мрежом као мембраном први *Fick*-ов закон може да се користи да опише отпуштање лека из хидрогела:

$$J_i = -D \frac{dc_i}{dx} \quad (124)$$

где је J_i флуks молекула лека, D дифузиони коефицијент, а c_i је концентрација лека. Дифузиони коефицијент лека је узет као константа да се поједностави моделовање, мада је он функција концентрације лека. Друга претпоставка је да је J_i флуks молекула лека, тј. да одговара средњој масеној брзини. За полимерну мрежу у којој је лек униформно распоређен, и где се градијент концентрације мења са временом, важи други *Fick*-ов закон дифузије:

$$\frac{dc_i}{dt} = D \frac{d^2c_i}{dx^2} \quad (125)$$

Кад је коефицијент дифузије функција концентрације, добија се:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c_i) \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (126)$$

Када је познат дифузиони коефицијент, тј. кад се одреди његова зависност од концентрације, једначине (124)–(126) могу да буду решене и тиме одређен модел кинетике отпуштања лека из хидрогела.

У случају да молекули растварача продиру у полимер, приликом потапања носача полимера са везаним леком и ослобађања лека у околни медијум могућа су два различита случаја. Дифузија растварача у полимерну мрежу је повезана са физичким карактеристикама полимерне мреже и хемијским карактеристикама, тј. природом интеракције између полимера и растварача. На основу тога је успостављена подела на врсте дифузије на основу вредности брзина дифузије растварача и релаксационе брзине полимера: *Fick*-ова (случај I) и не-*Fick*-ова (случај II) дифузија [37].

Fick-ова дифузија се јавља у полимерним мрежама где је температура изнад температуре стакластог прелаза полимера (T_g), када је полимер у високоеластичном стању, сличном гуми и полимерни ланци имају већу покретљивост што омогућава лакше продирање растварача у полимерну мрежу. Због тога, *Fick*-ова дифузија се карактерише брзином дифузије растварача R_{diff} , која је мања од брзине релаксације полимера ($R_{diff} \ll R_{relax}$). Концентрација растварача експоненцијално опада кроз набубрео полимер све до његовог центра [38].

Код полимера у стакластом стању, тј. када је температура испод T_g , полимерни ланци нису довољно покретни да дозволе продор молекула растварача у полимер и тада се јавља не-*Fick*-ова дифузија. Постоје две врсте не-*Fick*-ове дифузије: случај II и аномална дифузија. Разлика између ове две врсте је у брзини дифузије. Код дифузије случај II, брзина дифузије растварача је већа од брзине релаксационог процеса полимера ($R_{diff} \gg R_{relax}$), док су код аномалне дифузије брзина дифузије растварача и брзина релаксације полимера истог реда величине ($R_{diff} \sim R_{relax}$) [37].

За дифузију (случај II) карактеристично је:

- нагло повећање концентрације растварача у набубрелом региону полимера, што доводи до продирања растварача у полимер и ствара се оштра граница између растварача који продире у полимер, која се налази између набубрелог региона и центра полимера,
- концентрација растварача је константна у набубрелом региону иза границе продирања,
- продирање растварача је такво да граница продирања оштра и има константну брзину, па је дифузионо растојање директно пропорционално времену.

Када је концентрација лека у хидрогелу мања од растворљивости лека, он је растворен у њему или када растворени молекули лека формирају агрегате у хидрогелу, нема значајних промена у мрежи у току ослобађања лека, тј. константна је порозност, нема бубрења. Тада је кинетика ослобађања лека из полимерне мреже одређена примарно дифузијом кроз носач, која зависи од геометрије система. У случају носача у облику танких филмова [39], однос ослобођене количине лека у неком тренутку времена n_t и укупне ослобођене количине n_{max} , је степен ослобађања $\alpha = n_t / n_{max}$ и он је дат изразом:

$$\alpha = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \frac{1}{(2n+1)^2} \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D}{L^2} t \right] \quad (127)$$

где је D дифузиони коефицијент и L дебљина полимерног носача у облику филма.

У случају сферног облика носача лека, добија се једначина за степен ослобађања молекула лека:

$$\alpha = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \frac{1}{n^2} \left[-\frac{n^2 \pi^2 D}{R^2} t \right] \quad (128)$$

Друга емпиријска једначина, која може да опише кинетику процеса ослобађања лека, када је брзина тог процеса одређена брзином дифузије, било да је у питању *Fick*-ова или не-*Fick*-ова дифузија у случају полимерних мрежа које бубре или не бубре је *Perpas* једначина [40], временски зависна степена функција.

$$\alpha = kt^n \quad (129)$$

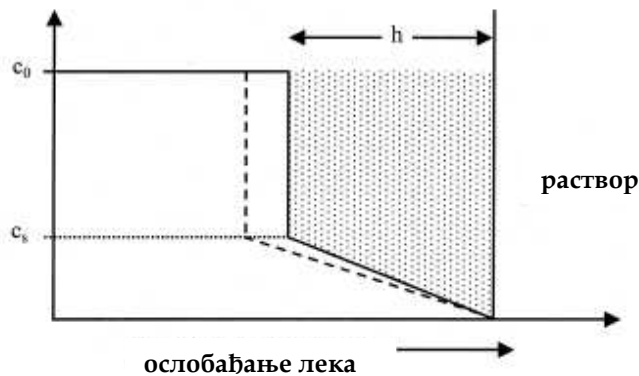
где је k константа која зависи од структуре и геометрије појединачног система и n параметар ослобађања, која зависи од механизма ослобађања. Овим моделом се добро описује кинетика отпуштања лекова који су растворни у води из хидрофилних полимерних мрежа, уз услов да је коефицијент дифузије независан од концентрације. У табели 1 дате су вредности параметра отпуштања n за различите геометрије полимерних мрежа и механизме отпуштања.

Табела 1. Вредности параметра ослобађања лека из полимерне мреже n у емпиријском степеном *Peppas* закону [40]

Геометрија полимерне мреже	Дифузионо контролисана брзина отпуштања	Брзина отпуштања контролисана брзином бубрења
Плоча	$n=0.50$	$n=1$
Цилиндар	$n=0.45$	$n=0.89$
Сфера	$n=0.43$	$n=85$

Може се приметити да је у случају система код кога је брзина ослобађања молекула лека одређена брзином бубрења, кад је геометрија полимерне мреже плоча, вредност параметра отпуштања n је јединица, па је реакција нултог реда.

Higuchi [41] је 1961. године објавио модел за описивање брзине ослобађања молекула лекова из полимерних мрежа. За сваки систем у коме имамо полимерну мрежу која ослобађа лек, процес ослобађања лека после неког коначног интервала времена можемо представити као на слици 7.



Слика 7. Теоретски концентрациони профил у случају ослобађања лека из полимерног матрикса у условима савреног потапања у медијум у који се ослобађа лек [41]

Пуна линија у дијаграму представља концентрациони градијент који се успоставља после времена t , у слоју носача лека који је нормалан на површину медијума у који се врши ослобађање. Укупна концентрација лека, како је обележено на слици 7 треба да покаже мањи или већи дисконтинуитет на растојању h од површине медијума у који се врши ослобађање, при чему концентрација ни у једној фази не пада испод c_s . Оштрина прелаза ће у великој мери зависити од финоће и стања дисперзије чврсте фазе. На растојању h , изнад апсорбујуће површине медијума, концентрациони градијент би требао да буде константан и почетна концентрација лека у полимеру носачу c_0 много већа од растворљивости лека у полимеру, тј. ($c_0 \gg c_s$). Линеарност овог градијента на растојању h и у наведеним условима следи први *Fick*-ов закон. После неког временског интервала Δt , нови концентрациони профил је дат испрекиданом линијом. То одговара поширењу зоне са смањењем концентрације лека ослобађањем за Δh . Очигледно је да у тренутку времена t , количина лека који је ослобођен из полимерног носача, одговара осенченој области на слици. Додатно

ослобођена количина лека dM , померањем растојања за Δh може да се изрази једначином:

$$dM = c_0 dh - \frac{1}{2} c_s dh \quad (130)$$

У складу са првим *Fick*-овим законом важи:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{Dc_s}{h} \quad (131)$$

или

$$\frac{(2c_0 - c_s)h}{2Dc_s} dh = dt \quad (132)$$

Интеграцијом када је интеграциона константа једнака нули при услову када је $t=0$, се добија:

$$t = \frac{h^2}{4Dc_s} (2c_0 - c_s) \quad (133)$$

Ослобођена количина лека за неко време t може да се изрази као:

$$M = hc_0 - \frac{hc_s}{2} \quad (134)$$

Комбиновањем једначина (133) и (134) добија се:

$$M = \sqrt{Dt(2c_0 - c_s)c_s} \quad (135)$$

Диференцирањем по времену добија се израз за брзину отпуштања лека:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D(2c_0 - c_s)c_s}{t}} \quad (136)$$

Најчешће је $c_0 \gg c_s$ и тада се добија:

$$M = \sqrt{Dt2c_0c_s} \quad (137)$$

и брзина отпуштања лека:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D2c_0c_s}{t}} \quad (138)$$

Једначина (138) може да се изрази на следећи начин [42]:

$$F = K\sqrt{t} \quad (139)$$

где је $F = M/M_{max}$, M_{max} максимална количина лека ослобођена после бесконачног интервала времена, а K константа која зависи од геометрије система и износи $K = \sqrt{2Dc_0c_s}$.

Овде је фракција ослобођеног лека пропорционална квадратном корену времена. Овај модел добро описује системе у којима се из разних полимерних мрежа ослобађају лекови који се добро или делимично растварају у води.

2.5.2. Модели у којима је брзина ослобађања лека из хидрогела одређена брзином бубрења хидрогела

Брзина ослобађања молекула лека из хидрогела је одређена брзином бубрења хидрогела у случајевима када је дифузија молекула лека из хидрогела бржа од бубрења хидрогела. Тада је брзина ослобађања лека

одређена брзином померања границе фаза, која је последица бубрења хидрогела.

Хидрогелови бубрењем прелазе из суве фазе у вискоеластично стање. При том прелазу уграђени молекули из суве фазе, у којој су практично непокретни, почињу брзо да дифундују. У оваквим системима брзина ослобађања молекула зависи од брзине бубрења гела.

Време дифузије и време релаксације полимерног ланца су два кључна параметра која одређују брзину отпуштања из полимерне мреже. У дифузионо контролисаним системима, где је време дифузије дато изразом $t = \delta(t)^2 / D$, ($\delta(t)$ је временски зависна дебљина набубреле фазе) дифузија је лимитирајући стпањ у механизму ослобађања лека, док је у системима у којима је брзина ослобађања одређена брзином бубрења, на временској скали је одлучујуће време релаксације λ . *Deborah* број (D_e) се користи да повеже ова два времена [43]:

$$D_e = \frac{\lambda}{t} = \frac{\lambda D}{\delta(t)^2} \quad (140)$$

У дифузионо контролисаним системима ($D_e \ll 1$), *Fick*-ова дифузија доминира као начин ослобађања молекула и једначине дифузије могу да се користе за описивање механизма отпуштања. У системима који су контролисани брзином бубрења ($D_e \gg 1$), брзина ослобађања молекула зависи од брзине бубрења полимера. Емпиријски степени закон (129) који се користи да опише дифузионо контролисано ослобађање из хидрогела такође може да се користи у описивању система контролисаних брзином бубрења. Модификација једначине (129) доводи до модела који узима у обзир поред дифузије молекула лека и релаксацију полимера:

$$\alpha = k_1 t^m + k_2 t^{2m} \quad (141)$$

где су k_1 , k_2 и m константе. Два сабирка у једначини представљају допринос дифузије и релаксације полимера степену ослобађања. *Siermann* и *Perpas* [44] су развили модел који укључује дифузију лека, релаксацију полимера и растварање. Транспорт лека аксијалан и радијалан је урачунат коришћењем другог *Fick*-овог закона дифузије у цилиндричној геометрији са дифузионим коефицијентима који су зависни од концентрације:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D_i(c_i) \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + \frac{D_i(c_i)}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_i(c_i) \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad (142)$$

где су $D(c_i)$ и c_i коефицијент дифузије и концентрација за $i=1$ (вода) и $i=2$ (лек). Дифузиони коефицијенти који су зависни од концентрације могу да се израчунају на основу „*Fujita*” модела слободне запремине [45] и износе:

$$D_1 = D_{1eq} \exp\left(-\beta_1 \left(1 - \frac{c_1}{c_{1eq}}\right)\right) \quad (143)$$

$$D_2 = D_{2eq} \exp\left(-\beta_2 \left(1 - \frac{c_2}{c_{2eq}}\right)\right) \quad (144)$$

где су β_1 и β_2 константе а „*eq*” означава равнотежу концентрације лека на граничној површини вода-полимерна мрежа.

Емпиријске релације предходно наведене, не узимају у обзир померање границе фаза приликом хетерогеног бубрења гела када вода продире у гел. *Korsmeyer* и *Perpas* [46] су увели гранични број бубрења S_w , да повежу померање границе фаза са бубрењем хидрогела:

$$S_w = \frac{V\delta(t)}{D} \quad (145)$$

где је V брзина границе фаза услед бубрења гела и D је дифузиони коефицијент у набубрелој фази. Код система који има геометрију плоче $S_w \ll 1$, дифузија молекула је много бржа од померања границе фаза између набубрелог и сувог гела и то одговара кинетици нултог реда.

2.5.3. Модели у којима је брзина отпуштања лека из хидрогела одређена брзином хемијске реакције

Кинетика ослобађања молекула лека из хидрогела може бити одређена брзином хемијске реакције која се дешава у полимерној мрежи хидрогела. Најчешће реакције које се дешавају у полимерној мрежи хидрогелова у системима за ослобађање молекула лекова су: цепање полимерних ланаца хидролизом или ензимском деградацијом и реакције између полимерне мреже и молекула лека, које могу бити реверзибилне или иреверзибилне.

Када је механизам ослобађања молекула из хидрогела хемијски контролисан могућа су два типа механизма:

(1) потпуно кинетички контролисано ослобађање, где је полимерна деградација (раскидање веза) одлучујући ступањ у механизму отпуштања и дифузија је занемарљива и

(2) ослобађање кинетички и дифузионо контролисано и дифузија је укључена у модел механизма ослобађања.

У случају да је лек, тј. молекула лека који је потребно да се ослободи, уграђен у структуру хидрогела, успостављена равнотежа при везивању може да одређује брзину ослобађања лека.

Код система који су потпуно кинетички контролисани лек може бити ковалентно везан за хидрогел, помоћу лако раскидивих веза и брзина ослобађања је тада одређена брзином раскидања тих веза. Код система за ослобађање лека терапевтска ефикасност се повећава везивањем молекула лека за хидрогел. Многе од тих веза се хидролитички раскидају и брзина ослобађања често прати кинетику првог реда.

Код неких система за контролисано ослобађање лека, молекули лека се ослобађају посредством ерозије полимерне мреже. Код хидрофобних полимерних мрежа, ерозија површине се дешава када је брзина транспорта воде у полимер много спорија од хидролизе веза. Због високог садржаја воде у хидрогеловима, површинска ерозија се дешава у системима у којима се лек ослобађа ензимском деградацијом и транспорт ензима је спорији од брзине ензимске деградације.

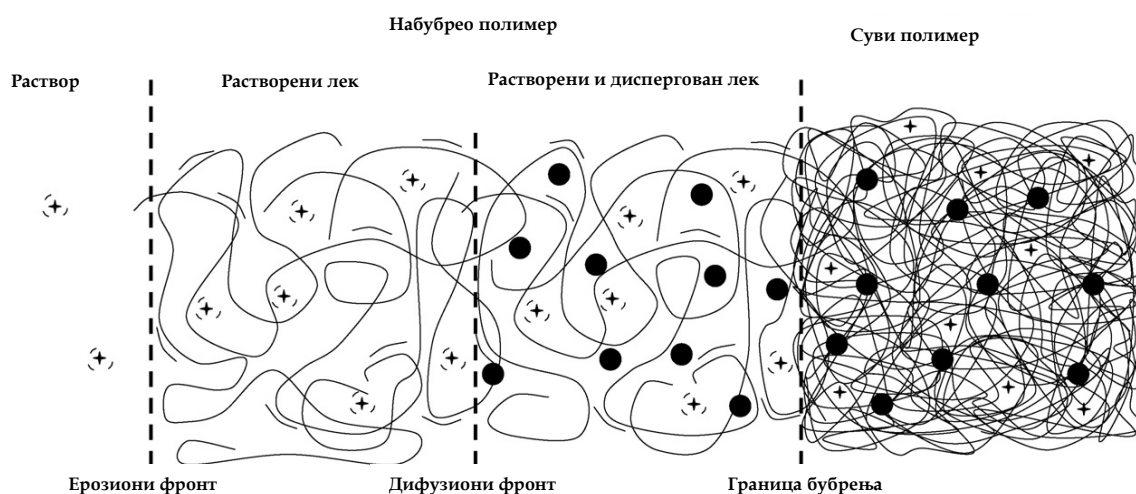
Hopfenberg [47] је развио модел ослобађања лека из система за контролисано ослобађање базиран на брзини ерозије полимерне мреже у облику плоче, цилиндра и сфере. По овом моделу брзина ослобађања лека је пропорционална површини система и временски је зависна.

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{k_a t}{c_0 a_0}\right)^n \quad (146)$$

где је a_0 почетна димензија полимерне мреже, радијус за сферну или цилиндричну геометрију и полудебљина за геометрију плоче и c_0 почетна концентрација лека у полимерном носачу, k_a константа брзине процеса

ослобађања и t време. У овој једначини n је геометријски фактор и његова вредност је 1, 2, или 3 у случајевима геометрије полимерне мреже плоча, цилиндар или сфера.

Lee [48] је 1980. године предложио математичку теорију за полимерне системе са филм геометријом који ослобађају лекове ерозијом полимерне мреже. Он је нашао аналитичко решење за брзину ослобађања лека из оваквих система. У модел је укључио утицај дифузије и утицај ерозије полимерне мреже, тако што је разматрао брзине дифузионог фронта и ерозионог фронта (слика 8).



Слика 8. Шематски приказ система за контролисано ослобађање лека који бубри и садржи растворени и диспергован лек (звездице и црни кругови) [48]

Дифузиони фронт представља границу између набубреле полимерне мреже која садржи само растворени лек и набубреле полимерне мреже која садржи и растворени и диспергован лек. Ерозиони фронт представља

границу између набубреле полимерне мреже и раствора, тј. спољашњег медијума.

Нека је R временски завистан положај дифузионог фронта и S временски завистан положај ерозионог фронта; A почетна концентрација лека у полимерној мрежи, која је изнад растворљивости лека c_s ; c_b представља концентрацију лека у добро мешаном околном медијуму приликом ослобађања лека из мреже, и x је положај ($x = 0$ у центру полимерне мреже, и $x = a$ на површини филма).

Ако се претпостави да се ерозиони фронт помера константном брзином, ефекти ивица су занемарљиви и важе услови савршеног потапања. У овим условима, *Lee* је извео следећу једначину која квантитативно описује ослобађање лека:

$$\alpha = \delta + \frac{Ba}{D}\tau - \delta \frac{c_s}{A} \left(\frac{1}{2} + \frac{a_3}{6} \right) \quad (147)$$

где је:

$$a_3 = \frac{A}{c_s} + \delta h - \sqrt{\left(\frac{A}{c_s} + \delta h \right)^2 - 1 - 2\delta h} \quad (148)$$

$$h = \frac{1}{2} + \frac{Ba}{D} \left(1 - \frac{A}{c_s} \right) \quad (149)$$

где је B константа брзине површинске ерозије полимерне мреже у јединицама брзине, a представља полудебљину филма, D којефицијент дифузије лека кроз систем, τ време ($\tau = Dt/a^2$). Релативни сепарациони којефицијент између дифузионог и ерозионог фронта δ је дат једначином:

$$\delta = \frac{(S - R)}{a} \quad (150)$$

Параметар Va/D је мерило релативног доприноса ерозије и дифузије ослобађању лека из полимерне мреже. Што је однос A/c_s већи, то је степен ослобађања лека из полимера мањи. Ако је иницијална концентрација лека у полимеру много већа од растворљивости лека, модел ослобађања лека из полимера се своди на кинетику нултог реда.

Модел код којих брзина ослобађања из хидрогела зависи само од брзине дифузије, брзине бубрења или брзине хемијске реакције, често нису реални, али представљају начин да се стваран механизам поједностави ако се експериментални резултати могу задовољавајуће фитовати.

Пошто се дизајнирају све сложенији системи за контролисано ослобађање, и моделовање механизма појединачним моделом ослобађања више није задовољавајуће, поређење појединачних теоретских модела са експерименталним резултатима довешће до значајног одступања. Макроскопски, збирни деградационо-дифузиони процеси могу да се примете праћењем карактеристика бубрења и механичких карактеристика.

2.6. Адсорпција никотина на чврстим адсорбентима и везивање никотина на хидрогелове

Претраживањем литературе, дошло се до сазнања да има мало доступних података о адсорпцији никотина на чврстим адсорбентима и хидрогеловима.

Адсорпција никотина из дима цигарете испитивана је на оксидованим угљеничним нано тубама, активном угљу и зеолиту NaY [49]. Највећа ефикасност адсорпције добијена је код оксидованих угљеничних нано туба. Претпоставља се да је значајно већа ефикасност уклањања никотина из дуванског дима добијена у односу на адсорпцију никотина на активном угљу и зеолиту NaY, због капиларне кондензације никотина у порама оксидованих угљеничних нано туба.

Mihrianyan [50] и његови сарадници испитивали су ефекат степена кристаличности, специфичне површине и запремине пора у различитим целулозним праховима на адсорпцију никотина из гасне фазе са циљем да се одабере погодан целулозни прах као носач никотина у средствима која су замена за цигарете. Утврдио је да се највише никотина адсорбује на врсту целулозе *Cladophora* и да се адсорбован никотин ослободи за два сата у околну атмосферу, док се са осталих врста целулозе никотин десорбује за 40-50 min. Ова врста целулозе има највиши индекс кристаличности, највећу специфичну површину и запремину пора у односу на остале испитиване врсте целулозних прахова.

Изотермна адсорпција никотина из дуванског дима на различитим хидрофилним зеолитима (NaA, NaX, NaY), хидрофобним (HZSM-5) и аморфним материјалима (SiO₂) је испитана од стране *Adnađević*-а [51] и

његових сарадника. У случају хидрофобних зеолита констатовано је постојање оптималног степена хидрофобности (72%), при којем се постиже максимална редукција никотина из дуванског дима. Са повећањем степена хидрофобности до потпуне хидрофобности, опада способност адсорпције никотина код ових зеолита. Код хидрофобних зеолита утврђено је да се максимална редукција никотина у дуванском диму постиже са зеолитом типа фожазит. Високоструктурни аморфни материјали су најефикаснији за адсорпцију никотина и готово потпуно одстрањују никотин из дуванског дима. Највећи специфични адсорпциони капацитет је добијен за таложни SiO_2 .

Јоноизмењивачке смоле су углавном ефикасне за селективно уклањање слабих база, амфотерних и киселих једињења, па тако и алкалоида из водених раствора. *Lukas* и његови сарадници [52] су испитивали адсорпцију никотина из воденог раствора на H^+ - јако киселој јоноизмењивачкој смоли *Amberlite IR-120* и утицај рН вредности на адсорпционе изотерме. Утврђено је да се никотин адсорбује на *Amberlite IR-120* кисело-базним реакцијама између амино групе никотина и киселих група на катјонском измењивачу. Добијене адсорпционе изотерме могу да се опишу *Langmuir*-овим моделом и са порастом рН вредности адсорпциони капацитет расте. Добијени резултати показују да се никотин снажно адсорбује на поменути јоноизмењивачку смолу и да се могу претпоставити пет начина везивања различитих јонских облика никотина на активне центре јоноизмењивачке смоле.

Suksri и *Pongjanyakul* [53] су испитали адсорпцију никотина на магнезијум алуминијум силикату, ефекат концентрације никотина у раствору, димензије флокуле и утицај зета потенцијала на адсорпцију. Пронађено је да се изотермна адсорпција никотина на магнезијум

алуминијум силикату може описати *Langmuir*-овим и *Freundlich*-овим моделом. Вредности нагиба *Freundlich*-ових изотерми расту са порастом рН вредности, док адсорпциони капацитет опада са опадањем рН вредности средине.

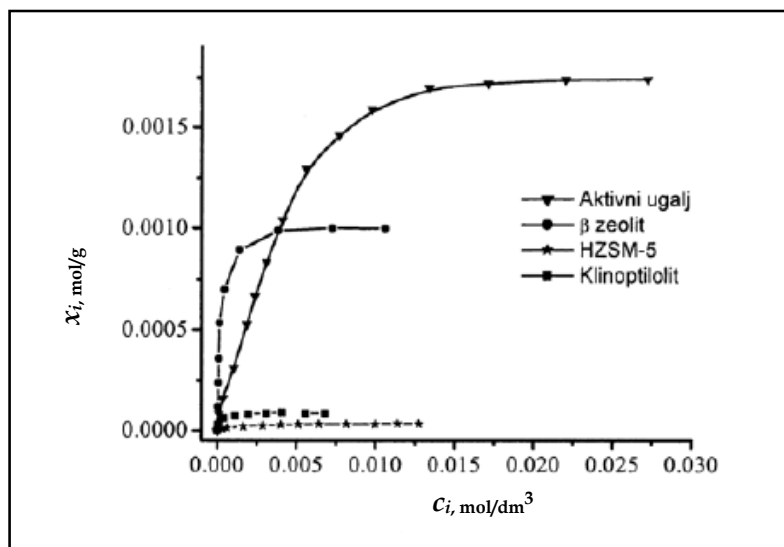
Активни угаљ је најчешће коришћен адсорбент, зато што су његова порозност и велика унутрашња површина погодне карактеристике за ефикасну адсорпцију. Разни загађивачи могу да се уклоне из гаса и течних система коришћењем активног угља; али његова регенерација је компликована и скупа. Врло често се користе други типови чврстих адсорбената, као што су зеолити или природне глине.

Адсорпција никотина и његових фармацеутских деривата, као што су никотинска киселина и *iso*-никотинска киселина, је испитивана на природним глинама као што је природна глина бентонит и модификовани додециламонијум бентонит. Утврђено је да је додециламонијум бентонит бољи адсорбент за деривате никотина него за никотин, док је бентонит бољи адсорбент за никотин. Деривати никотина се јаче адсорбују на бентонит и модификовани додециламонијум бентонит уколико имају јачи анјонски карактер у раствору и ако су поларнији [54].

Испитана је адсорпција никотина на три различите врсте зеолита: β , ZSM-5, клиноптилолит и њихове карактеристике у односу на адсорпцију никотина су упоређене са адсорпцијом на активном угљу. Резултати су показали да је β зеолит најефикаснији за адсорпцију никотина из водених раствора, док остала два зеолита не показују значајан капацитет за ову адсорпцију. При томе је адсорпциони капацитет β зеолита (1 mmol/g) врло близак адсорпционом капацитету активног угља, који је добро познати адсорбент за загађиваче воде. Код свих испитаних адсорбената утврђена је

енергетска хетерогеност површине са активним центрима за адсорпцију. Добијени експериментални резултати адсорпције никотина из водених раствора на наведеним адсорбентима су фитовани са *Langmuir*-овом, *Freundlich*-овом, и *Sips*-овом изотермом. *Sips*-ов модел је показао најбоље слагање са експерименталним резултатима. Адсорпција никотина из воденог раствора је резултат “компетиције” између молекула воде и никотина за интеракцију са активним центрима зеолита. Утврђено је да адсорпција никотина из воденог раствора зависи од киселости површине адсорбента, као и од стерних фактора. Што је киселија површина зеолита (нижи однос Si/Al), већи је адсорпциони капацитет за адсорпцију никотина. [55].

Стошић [56] и сарадници су испитивали адсорпцију никотина из водених раствора на зеолитима: клиноптилолиту, HZSM-5, β зеолиту и активном угљу и највећи специфични адсорпциони капацитет је добијен за β зеолит и активни угаљ (1 mmol/g и 1,7 mmol/g), док је најмањи добијен за HZSM-5.



Слика 9. Изотерме адсорпције никотина из воденог раствора на активном угљу, β зеолиту, HZSM-5 и клиноптилолиту [56]

На слици 9 су приказане изотерме адсорпције никотина из воденог раствора на активном угљу, β зеолиту, HZSM-5 и клиноптилолиту. Топлоте адсорпције за адсорпцију никотина на β зеолит и активни угаљ су добијене у интервалу 0.7-3.0 J/g, и 0.7-2.5 J/g, респективно. Адсорпциони капацитет зеолита HZSM-5 за адсорпцију никотина из воденог раствора је испитиван у односу на адсорпциони капацитет модификованих зеолита FeZSM-5 и CuZSM-5. Добијени адсорпциони капацитет за адсорпцију никотина је био већи за адсорбент HZSM-5 него за FeZSM-5 и CuZSM-5. Утврђено је да приликом адсорпције никотина на поменути адсорбентима не долази до било какве хемијске трансформације молекула никотина. Потенцијална места везивања молекула никотина на површину клиноптилолита и ZSM-5 су одређена НМР спектроскопијом.

Saraydin [57] је испитивао адсорпцију никотина на ААм/МА хидрогелу поли(акриламид/малеинска киселина) и утврдио да је изотерма адсорпције "S" типа по *Gilles*-овој класификацији адсорпционих изотерми. У пракси, S изотерма се добија када је молекул раствора монофункционалан, између молекула су интермолекулске интеракције средње јачине, које узрокују вертикално паковање у адсорбованом слоју, и постоји јака конкуренција за активни центар за адсорпцију од окружујућих молекула адсорбата или молекула растварача. Слабе везе између адсорбента и адсорбата проузроковаће да адсорпција на ниским концентрацијама буде мала, али кад се молекул адсорбује, интеракције адсорбат-адсорбат омогућиће адсорпцију других молекула адсорбата и изотерма постаје конвексна. При проучавању адсорпције никотина на ААм/МА хидрогелу утврђено је да се молекул никотина адсорбује пиролдинским прстеном а пиридински део учествује у интермолекуларним интеракцијама између молекула који се адсорбују. Кинетика адсорпције је одређена брзином дифузије молекула никотина у

хидрогел. Нађено је да промена енталпије и промена слободне енергије адсорпције имају негативну вредност, што значи да је адсорпција никотина на ААм/МА хидрогел егзотерман и спонтан процес. Добијена вредност енталпије од 20 kJ/mol одговара физичкој адсорпцији. Такође, добијена је позитивна вредност промене ентропије адсорпције, због тога што интеракције између везаних молекула никотина, проузрокују промене у воденом слоју око адсорпционог места. У случају отпуштања никотина утврђено је да је најбољи модел *Korsemeyer-Peppas* и да је одлучујући ступањ у механизму отпуштања дифузија.

Интеракција хидрогелова на бази акриламид/итаконска киселина (ААм/ІА) са фармацеутицима, као што су никотин, никотинска киселина и никотин амид је испитана и утврђено је да кинетика везивања на ААм/ІА свих наведених фармацеутика није *Fick*-вог типа. Утврђено је да хидрогел ААм/ІА много више бубри у раствору никотина, него у раствору других никотинских деривата. На основу добијене топлоте од око 20 kJ/mol утврђено је да се никотин везује за површину хидрогела физичким силама. Никотин, који има слабо базни карактер, се везује својим поларним пирролидинским прстеном који је позитивно наелектрисан на карбоксилне групе ААм/ІА хидрогела електростатичким силама. У експериментима адсорпције добијена је изотерма „С“ типа по Giles-овом класификационом систему, карактеристична за порозне адсорбенте са дубоким порама и адсорбатом, који има висок афинитет за адсорбент. Добијене вредности промене енталпије, слободне енергије и ентропије су негативне вредности [58].

2.7. Десорпција никотина са чврстих адсорбената и отпуштање никотина и његових фармацеутских деривата из хидрогелова у раствор

Десорпција никотина са стакла, памука и најлона је испитивана у динамичким условима [59]. *Destailats* и његови сарадници [60] су испитивали десорпцију никотина са тефлона и памука у струји сувог ваздуха. У случају десорпције никотина са памука, утврђено је да постоје два адсорбована стања никотина на памучној површини, која имају различите брзине десорпције, што индицира да су присутне две врсте адсорпционих места или се никотин на два различита начина везује на површину (преко пиридинског или пирролидинског прстена).

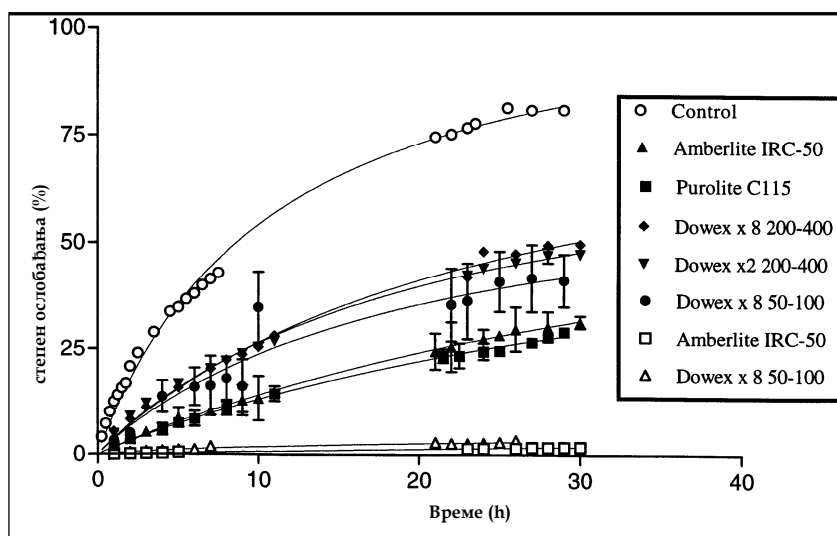
Petrick [61] и његови сарадници испитали су утицај влажности ваздуха, присуства озона на адсорпцију и десорпцију никотина са површина као што су: памук, полиестер, најлон, стакло и дрво. Показано је да се никотин лакше адсорбује на целулозу, памук, најлон и дрво у односу на полиестер и стакло. Влажност ваздуха је значајан параметар који има позитиван утицај на адсорпцију никотина на најлон и памук, док смањује адсорпцију никотина на полиестер.

Десорпција никотина са зеолита ZSM-5 и β зеолита у односу на десорпцију никотина са активног угља је испитана у циљу регенерације ових адсорбената. Утврђено је да се 20% адсорбованог никотина на ZSM-5 зеолиту десорбује на собној температури, највећи део до 400 °C, док мали део заостаје и десорбује се до 550 °C. Удео никотина који се десорбује на собној температури, физисорбован, слабо везани никотин, је највећи у случају ZSM-

β зеолиита, док је тај удео значајно мањи у случају десорпције са активног угља и β зеолиита[56].

Conaghey [62] је испитао кинетику ослобађања никотина из агар гелова испуњених јоноизмењивачким смолама и утврдио да је брзина ослобађања никотина примарно контролисана дифузијом молекула никотина кроз мрежу хидрогела.

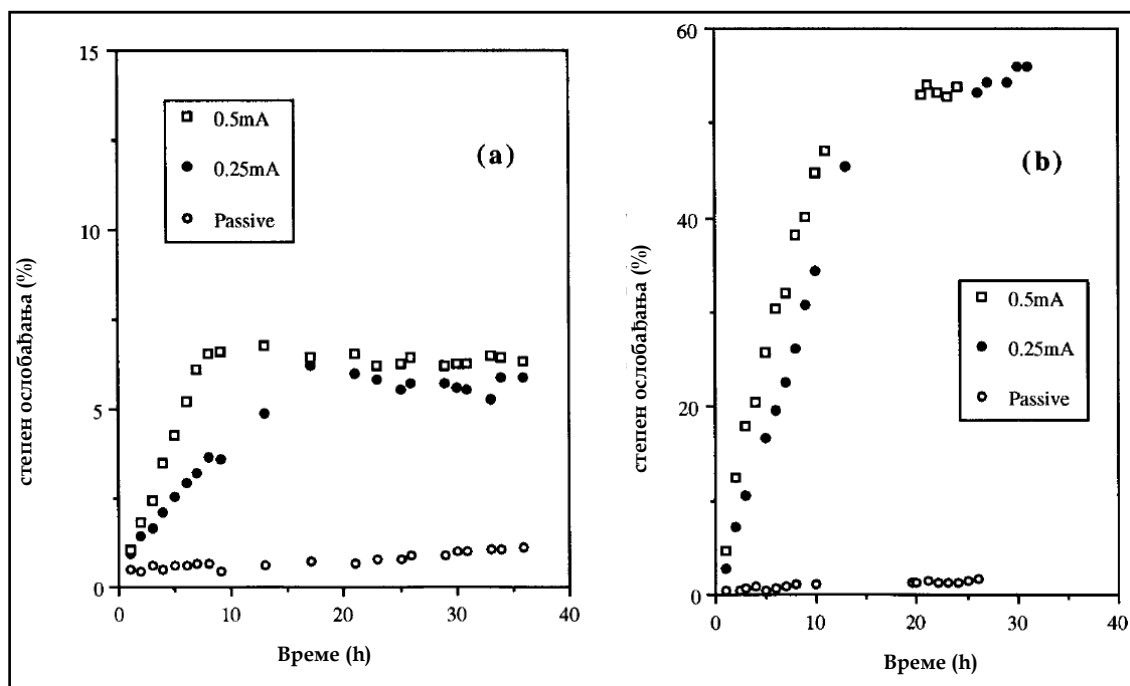
На слици 10 приказане су кинетичке криве ослобађања никотина из хидрогелова који садрже различите јоноизмењивачке смоле. Крива обележена са Control представља криву ослобађања никотина из хидрогела, који не садржи јоноизмењивачке смоле.



Слика 10. Кинетичке криве ослобађања никотина из хидрогелова испуњених различитим јоноизмењивачким смолама у дејонизовану воду (празни симболи) и фосфатни пуфер, рН= 7,4 (пуни симболи) [62]

Conaghey [63] је поставио принципе ослобађања никотина јонофорезом из хидрогела који садржи честице јоноизмењивачке смоле, која је предходно напуњена никотином. Јонофореза је начин уношења лека у организам

помоћу једносмерне струје. Лек се постави у струјно коло на месту апликације и јонофорезом продире у организам. Овим се постиже дубље продирање лека и већа брзину отпуштања, путем пасивног транспорта. У случају примене лекова преко људске коже, јонофореза се може користити за електрично стимулисање ослобађања из трансдермалног система. На слици 11 су приказане кинетичке криве ослобађања никотина из агар гела који садржи јоноизмењивачку смолу Dowex $\times 8(200-400)$ 4% пасивним транспортом и ослобађање никотина које је потпомогнуто једносмерном струјом 0,25 mA и 0,5mA у пуфер pH=5,0 и дејонизовану воду.

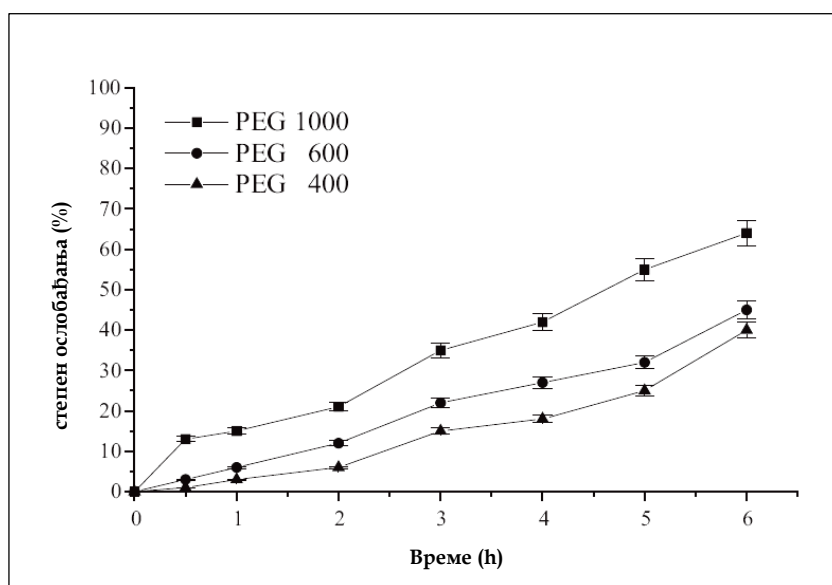


Слика 11. Кинетичке криве ослобађања никотина из агар гела који садржи јоноизмењивачку смолу Dowex $\times 8(200-400)$ 4% пасивним транспортом и ослобађање никотина јонофорезом 0,25 mA и 0,5mA у пуфер pH=5,0 (а) и дејонизовану воду (б) [63]

Nakayama [64] је испитао примену интелигентних биомембрана за ослобађање никотина. Интелигентне биомембране садрже два слоја, унутрашњи део на бази композита полимера 2-хидроксиетил метакрилата за који је везан никотин и интелигентан површински омотач. Тестиране су две врсте интелигентних мембрана: температурно осетљиве и глукозно осетљиве. Интелигентни површински омотач код глукозно осетљивих мембрана се добија из смеше акрилне киселине и полиетилен гликола диметакрилата као умреживача у пуферском раствору глукоза-оксидазе. Смеша *N*-изопропил акриламида и полиетилен гликол диметакрилата као умреживача је коришћена за добијање омотача температурно осетљивих мембрана. Утврђено је да је функција ослобађања лека зависна од дебљине омотача, напуњености и састава композитног слоја. Са повећањем дебљине површинског омотача, повећава количина ослобођеног никотина. Што је тањи површински омотач мембране, лакше се формирају пукотине, које отварају канале за ослобађање никотина из унутрашњег композитног дела. Код температурно осетљивих је утврђено да се максимум броја пукотина, тј. отворених канала за ослобађање никотина јавља на температури од 313 К, док се на температури 275 К зауставља ослобађање никотина. Формирање пукотина у глукозно осетљивим интелигентним мембранама се постиже додавањем глукозе у спољни раствор, при чему долази до ензимске реакције између глукозе и глукозе оксидазе из омотача мембране, при чему се добија глуконска киселина.

Dimitrov [65] је објавио резултате биофармацеутске карактеризације хидрогелова базираних на умреженој полиакрилној киселини. Као умреживачи су коришћени макродиизоцијанати (MDIC). Утврдио је да брзина ослобађања никотина зависи од густине полимерне мреже и масеног односа PAA:MDIC, као и концентрације никотина у полимерном матриксу и

pH вредности. На слици 12 приказани су резултати праћења кинетике ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине где се види утицај типа умреживача макродиизоцијаната на брзину отпуштања никотина. Умреживач MDIC је добијен полимеризацијом од полиетилен гликола (PEG) молекулских маса 400, 600 и 1000.



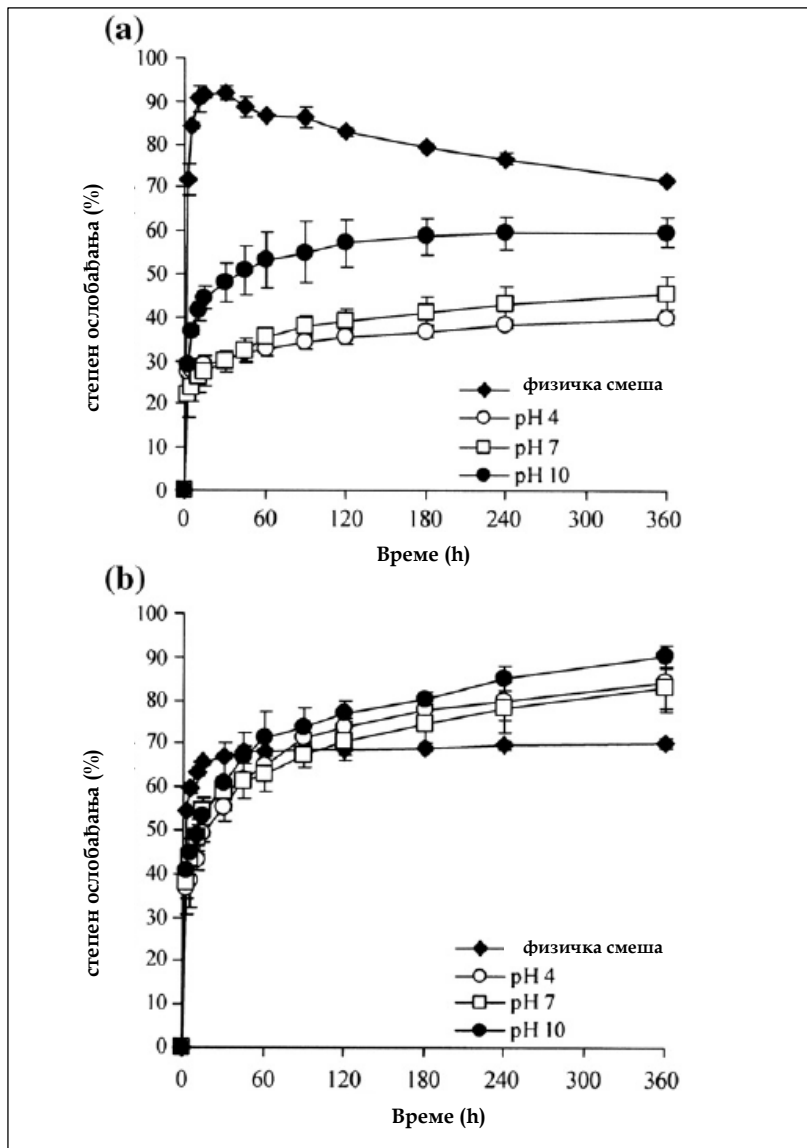
Слика 12. Кинетичке криве ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине, који је добијен коришћењем умреживача MDIC при масеном односу PAA:MDIC 1:1 у полимерној мрежи, при чему је умрежавач добијен из PEG 400, 600 и 1000 [65]

Количина ослобађеног никотина из хидрогела PAA се повећава са повећањем молске масе полиетилен гликола из кога се добија умреживач. Са слике се види да се за 6h ослободи 42% никотина из полимерне мреже PAA хидрогела, који је добијен коришћењем умреживача MDIC, а који је добијен из PEG 400, док се за исто време ослободи 66% никотина, ако је за добијање умреживача коришћен PEG 1000.

Магнезијум алуминијум силикат (MAS) је добар адсорбент за лекове на бази амина и може се користити као носач у средствима за контролисано ослобађање лекова. *Pongjanukul* [66] и његови сарадници су испитивали стабилност комплекса никотин–MAS, који су припремани на различитим рН са циљем да се докаже њихова стабилност при коришћењу као носача у системима за контролисано ослобађање лекова. Он је утврдио да су комплекси припремљени између рН 4 и рН 7 имају већу термалну стабилност него комплекси припремљени на рН 10. Утврђено је да је кинетика ослобађања никотина дифузионо контролисана и може да се опише *Higuchi* моделом.

Са слике 13 (а) се види да се 70% никотина ослободи у дејонизовану воду за 2 min у случају комплекса добијених из физичке смеше. Код комплекса који су добијени при различитим рН вредностима са порастом рН, смањује се стабилност комплекса и степен ослобађања никотина у дејонизовану воду је већи.

Коришћењем фосфатног пуфера рН 6 (Слика 13 (б)), време при коме се постиже 60% ослобођеног никотина из никотин–MAS комплекса је значајно веће у случају физичке смеше. Нема значајне разлике у брзини ослобађања никотина у фосфатни пуфер из комплекса. Ослобађање никотина у току првих 2 min је веће при ослобађању у дејонизовану воду, док је после 360 min степен ослобађања већи при ослобађању никотина у фосфатни пуфер.



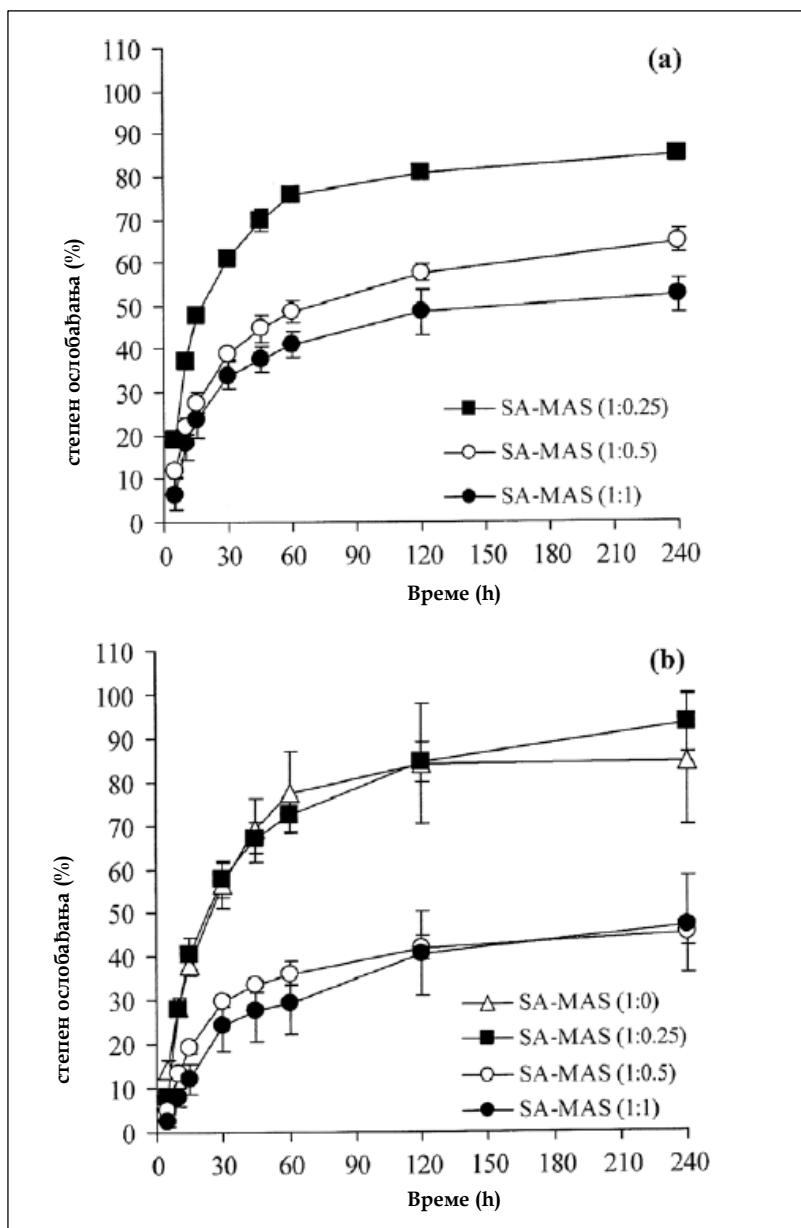
Слика 13. Кинетичке криве ослобођања никотина из комплекса никотин-МАС, добијених из физичке смеше и припремљених при различитим рН вредностима у дејонизовану воду (а) и фосфатни пуфер рН 6 (б) [66]

Ови резултати показују да се ослобађање никотина у фосфатни пуфер при рН 6 дешава процесом измене катјона, при чему се комплекси припремљени на рН 4 више измеђују од оних припремљених на рН 7 и 10.

Такође, на рН 4 електростатичке интеракције између никотина и MAS се формирају преко дипротонизованих врста, које не постоје на рН 7. Углавном сви молекули никотина су нејонизовани на рН10, али јоноизмена се ипак дешава, што се објашњава променом равнотеже између нејонизованих и монопротонизованих врста, после адсорпције монопротонизованих врста никотина на MAS.

Pongjanyakul и *Suksri* [67] су испитивали утицај односа натријум алгината (SA) и магнезијум алуминијум силиката (MAS) у композиту SA-MAS на кинетику отпуштања никотина из овог носача у облику филма. Филмови су припремани на различитим рН. Утврђено је да је кинетика отпуштања никотина контролисана дифузијом кроз полимерну мрежу у случају примене филма на слузокожу, док је при примени филма на кожу лимитирајући ступањ пенетрација кроз кожу. Кинетика ослобађања никотина при рН вредности 5 и 10 из носача у облику филма кроз целулозно ацетатну мембрану је приказана на слици 14.

Лимитирајући ступањ у кинетици ослобађања је дифузија молекула никотина кроз филм, а не кроз мембрану. Са слике 14 се види да се највећа брзина ослобађања при рН вредности 5 добија при односу SA:MAS од 1:0,25 и да се при повећању садржаја MAS смањује максимални проценат ослобођеног никотина. При рН вредности 10, максимални проценат ослобођеног никотина од око 94% се постиже при односу SA:MAS од 1:0,25.



Слика 14. Кинетичке криве ослобођања никотина из композитног носача SA-MAS у облику филма при вредностима рН 5 (а) и рН 10 (б) [67]

У више радова [68-71] објављени су резултати добијени у експериментима ослобођања никотинамида (витамин ПП) из хидрогелова, који је облик витамина Б3. Витамин Б3 је иначе присутан у два облика: као

никотинска киселина (ниацин, витамин Б3) и као амид те киселине - никотинамид (ниацинамид, витамин ПП).

Cury и његови сарадници [70] су утицај структурних карактеристика носача NYLON (70% амилоза и 30% амилопектин) са различитим степеном умрежености на ослобађање никотинамида. Узорци су припремани са константним количинама полимера и умреживача натријум триметафосфата, при чему је варирана базност и припремани су узорци са различитим временом контакта са NaOH 0.5h, 1h, 2h и 4h. Утврђено је да се са порастом степена умрежавања, продужава време ослобађања никотинамида. Код ослобађања никотинамида из узорка са 2% умрежености, добијено је да кинетика ослобађања може да се моделује *Peppas*-овим моделом, осим код узорака који је био у контакту са NaOH 2h, где се процес може моделовати аномалном дифузијом. Код узорака са 4% умрежености, такође је добијено да кинетика ослобађања може да се моделује *Peppas*-овим моделом. Добијене вредности параметра ослобађања (0.36-0.50) сугеришу да је брзина ослобађања никотинамида контролисана брзином бубрења.

Bilia и његови сарадници [71] су испитали ослобађање никотинамида и неколико других лекова, из носача у облику силиконског диска дебљине 1 mm у коме се налази 35% поли(акрилна киселина):поли(етилен оксид) хидрогела у виду гранула. Приликом испитивања кинетике ослобађања никотинамида у течност која симулира желудачни сок, полиакрилна киселина је нејонизована и бубрење полимерне мреже је мало. У тим условима ослобађање никотинамида се дешава бурно у иницијалној фази и кинетика је одређена растварањем полимерне мреже и дифузијом молекула никотинамида до површине мреже, која је у контакту са раствором. У случају испитивања кинетике ослобађања никотинамида у течност која симулира

цревни сок, полиакрилна киселина у полимерној мрежи има тенденцију да јаче бубри, и тада је кинетика ослобађања контролисана формирањем и/или повећањем повезаности између гранула, што је последица бубрења гранула. Брзина ослобађања никотинамида и бубрења хидрогела зависи од величине грануле.

3. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ

3.1. Материјали

3.1.1. Никотин

У овом истраживању коришћен је никотин (р.а) од произвођача *Merck, KGaA, Darmstadt* Немачка. Основне физичкохемијске карактеристике никотина су приказане у табели 2 [72].

Табела 2. Основне физичкохемијске карактеристике никотина

Физичкохемијске карактеристике никотина	Вредност
Хемијска формула	$C_{10}H_{14}N_2$
Молска маса (g/mol)	162.23
Тачка топљења (К)	193
Тачка кључања (К)	520
Густина (g/cm ³)	1.01
Топлота испаравања (kJ/mol)	51.6
Експлозивност	у смеси са ваздухом изнад 368 К

Никотин је растворљив у води и потпуно се меша са водом испод 333К и изнад 483 К у свим односима [73].

3.1.2. Зеолит типа USY

Зеолит типа USY је синтетисан на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду [74]. Основне физичкохемијске карактеристике зеолита USY су приказане у табели 3.

Табела 3. Основне физичкохемијске карактеристике зеолита типа USY

Физичке и хемијске карактеристике	Вредност
Степен кристаличности (%)	100
SiO ₂ , анхидрованог (%)	77.1
Al ₂ O ₃ , анхидрованог (%)	21.2
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , молски однос	6.18
Степен хидрофобности (%)	98
Константа јединичне ћелије (nm)	2.42
Величина кристала SEM (μm)	1.2
Специфична површина BET (m ² /g)	600
Специфична запремина (cm ³ /g)	0.38
Дијаметар поре (nm)	0.87

3.1.3. Хидрогел полиакрилне киселине

Хидрогел полиакрилне киселине је синтетисан применом општег поступка умрежавајуће радикалне полимеризације акрилне киселине на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду.

Материјали коришћени за синтезу хидрогела

Акрилна киселина (99.5 %) је набављена од произвођача *Merck KGaA, Darmstadt*, Немачка. Иницијатор, 2,2'-азобис-[2-(2-имидазолин-2-ил) пропан] дихидрохлорид (VA-044) (99.8 %) је коришћен од произвођача *Wako Pure Chemical Industries Ltd.*, Осака, Јапан. Умреживач, N,N'-метилен бис акриламид (*p.a*) (MBA) је набављен од произвођача *Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA*. Натријум карбонат (Na₂CO₃) (*p.a*) који је коришћен је од произвођача *Merck KGaA, Darmstadt*, Немачка. Основне структурне карактеристике полиакрилног хидрогела ксерогела су приказане у табели 4.

Табела 4. Основне структурне карактеристике хидрогела полиакрилне киселине ксерогела

Карактеристика	Вредност
Густина хидрогела (kg/m ³)	1140
Средња моларна маса између ланаца умреживача (g/mol)	7120
Степен умрежавања (×10 ⁴ mol/cm ³)	1.6
Растојање између два макромолекула ланца (nm)	28.4

Синтеза ксерогела

Хидрогел полиакрилне киселине је синтетисан применом општег поступка умрежавајуће радикалске полимеризације акрилне киселине у воденом раствору и коришћењем умреживача МВА.

Припремљен је 20 % раствор акрилне киселине у који је додат 0.1 % раствор МВА и затим је реакциона смеша добро промешана, да би се осигурала хомогеност. Кроз систем су пропуштани мехурићи азота пола сата, а затим је реакционој смеси додат раствор иницијатора (0.05 % мономера), добро је промешано и још једном су пропуштани мехурићи азота у трајању 20 min. По завршетку, смеша је одмах сипана у Петријеве шоље и стављена у сушницу на 80 °C у трајању 5 h.

Добијен је желатинозни производ, који је преведен у Na⁺ облик (60 %) неутрализацијом са 3% раствором Na₂CO₃. Добијени хидрогел је сечен и потошљен у вишак дестиловане воде, при чему је вода мењана свака 2–3 сата, осим преко ноћи, 7 дана у циљу уклањања растворене фракције полимера и неизреагованог мономера. Испрани хидрогел је сушен у сушници на температури 80°C у трајању 2 сата, потом 3 сата на 90°C и на крају на температури 105°C, док се не постигне константна маса. Добијени производ

ксерогел је смештен у ексикатор до коришћења. Осушени хидрогел је млевен и добијени неправилни гранулат димензија 0.5 mm до 1 mm је коришћен у експериментима.

3.1.4. Силицијум диоксид

Силицијум диоксид је коришћен у облику таложног SiO₂ (SIL-1) који је набављен од произвођача *TG-Birac*, Босна и Херцеговина. Физичкохемијске карактеристике коришћеног SiO₂ су дате у табели 5.

Табела 5. Основне физичкохемијске карактеристике силицијум диоксида

Физичке и хемијске карактеристике	Вредност
Специфична површина BET (m ² /g)	160
Специфична запремина (cm ³ /g)	0.48
Средња величина примарне честице (nm)	18
Средња величина агрегата (μm)	10
DBP адсорпција (mL/100 g)	230
% водене суспензије на pH 5	6.8
Остатак већи од 40μm (%)	0.1
Густина (kg/m ³)	160
Густина масе паковања (kg/m ³)	200
Губитак влаге (2h/105 °C)	4
Губитак на паљење (1h/1000 °C)	5
SiO ₂ (%)	99
Al ₂ O ₃ (% max)	0.2

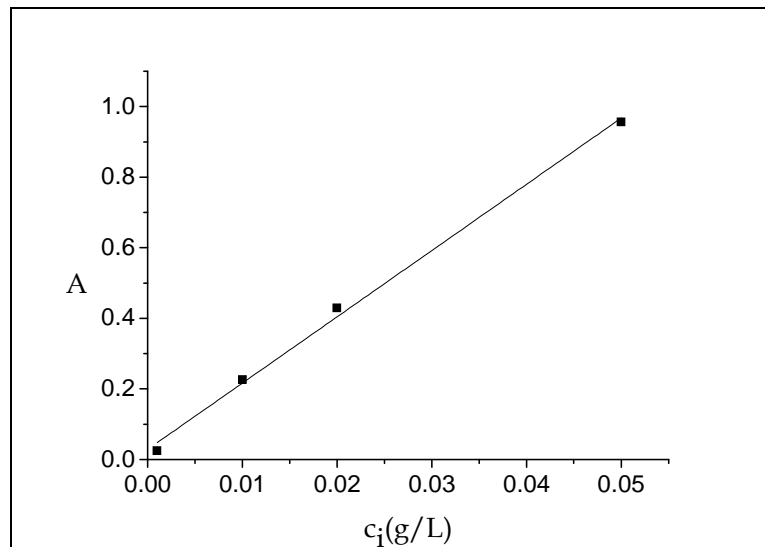
3.2. Методе

3.2.1. Експериментално одређивање изотермне адсорпције никотина из воденог раствора на хидрофобном зеолиту типа USY

Одређивање специфичног адсорпционог капацитета зеолита у односу на никотин

Специфични адсорпциони капацитет зеолита је одређиван на температурама 298 К, 311 К и 322 К (± 0.5 К) „batch“ методом. У 100 ml 1% раствора никотина, који се налазио у ерлен мајеру предходно термостатираном на одређену температуру, додат је зеолит масе 1g, при чему је систем хомогенизован мешањем при брзини обртаја 400 rpm. У току процеса адсорпције никотина из воденог раствора на зеолиту узорци запремине 2 ml су узимани пипетом из адсорпционог система у правилним временским интервалима. После центрифугирања узетих узорака, талог је одвојен од раствора и концентрација никотина заосталог у раствору је одређивана мерењем апсорбанције раствора никотина на 259 nm, при чему је коришћен UV-VIS спектрофотометар (*Cintra 10e, GBC Scientific equipment*).

Концентрација никотина у воденом раствору је одређивана по методи стандардне криве, која је описана у стандарду ISO 2881 [75]. Направљени су стандардни раствори воденог раствора никотина концентрација 0.001 g/L, 0.01 g/L, 0.02 g/L и 0.05 g/L. Очитавана је апсорбанција стандардних раствора никотина на 259 nm. Добијена зависност апсорбанције A од концентрације никотина c_i је стандардна крива. Непозната концентрација никотина у узорцима је одређивана на основу добијених апсорбанција на 259 nm коришћењем стандардне криве (слика 15).



Слика 15. Стандардна крива за одређивање концентрације никотина у воденом раствору

Специфични адсорпциони капацитет

Специфични адсорпциони капацитет зеолита USY за никотин x_s , на датој температури, после одређеног времена адсорпције, је израчунат коришћењем формуле:

$$x_s = \frac{(c_0 - c_i) \cdot V}{m} 100 \quad (\%) \quad (151)$$

где је c_0 иницијална концентрација раствора никотина пре адсорпције (g/L), c_i је концентрација раствора никотина после одређеног времена адсорпције (g/L), V је запремина раствора (L) и m је маса зеолита (g).

Степен адсорпције никотина

Степен адсорпције никотина α је израчунаван из формуле:

$$\alpha = \frac{x_s}{x_{max}} \quad (152)$$

где је x_{max} максималан специфични адсорпциони капацитет зеолита за никотин на датој температури и он је одређен са експерименталних кинетичких кривих.

Одређивање адсорпционих изотерми никотина на зеолиту

Изотерме адсорпције никотина из воденог раствора на зеолиту типа USY су одређиване „batch“ методом на температурама 298 K, 311 K и 322 K (± 0.5 K). У различите ерленмајере стављено је по 200 ml воденог раствора никотина концентрације 1% и стављено у термостат и подешено на одговарајућу температуру. По постизању задате температуре у сваки ерленмајер додата је одговарајућа маса зеолита, која одговара концентрацији 1.0, 1.3, 2.0, 2.5, 3.3, 4.0, 4.4, 5.0, 5.9, 6.7, 7.7, 10.0, 13.3 и 20.0 g/L и овакав систем је остављен у термостату до успостављања адсорпционе равнотеже. Равнотежа је успостављена када се утврди да се концентрације никотина у два узастопна узорка раствора, која су узета са разликом од 30 минута, значајно не разликују. Утврђено је да је 3h довољан период времена да се постигне равнотежа на свим температурама. После тог интервала времена, узорци су узимани из система и центрифугирани 5 min при константној брзини мешања од 400 rpm. Концентрација никотина у раствору, одређивана је у складу са стандардном методом која је описана у ISO 2881 [75].

Количина никотина адсорбована на зеолиту USY при успостављеној равнотежној концентрацији x_i на датој температури је израчуната из једначине:

$$x_i = \frac{(c_0 - c_i) \cdot V}{m} 100 \quad (153)$$

где је c_0 почетна концентрација раствора никотина пре адсорпције (g/L), c_i је равнотежна концентрација раствора никотина после адсорпције (g/L), V је запремина раствора (L) и m је маса зеолита (g).

Степен адсорпције никотина, θ , је израчунаван из једначине:

$$\theta = \frac{x_i}{x_{max}} \quad (154)$$

где је x_{max} максимална количина никотина адсорбована на зеолит USY на датој температури и одређена са експерименталне изотерме.

Одређивање модела адсорпционе изотерме никотина на зеолиту

За одређивање највероватнијег модела адсорпционе изотерме, који би могао да опише адсорпцију никотина, примењена је метода линеаризације. Линеаризацијом израза модела адсорпционе изотерме добијен је израз у који су убацивани експериментални подаци, вредности специфичног адсорпционог капацитета и концентрације. Линеарном регресијом одређени су параметари изотерми из нагиба и одсечка линеарне зависности у области у којој је дата зависност линеарна. Мерило јачине успостављене линеарне корелације између експерименталних података исказано је фактором корелације R^2 . Модел који најбоље описује кинетику адсорпције никотина на зеолиту је онај, за који се добије највиша вредност коефицијента корелације у целој области концентрације никотина и то одговара најбољем поклапању са линеаризованим обликом модела адсорпционе изотерме.

Израчунавање изостерне топлоте адсорпције

Изостерна топлота адсорпције се одређује експериментално коришћењем изостера, тј. помоћу израза:

$$\ln \frac{c_{\theta,T}}{c_0} = -\frac{Q_{ads}}{RT} + A \quad (155)$$

где је $c_{\theta,T}$ равнотежна концентрација никотина у раствору, која представља концентрацију, која се постиже у равнотежи при степену адсорпције θ и одређеној температури T и c_0 референтна концентрација. Изостерна топлота адсорпције се израчунава из нагиба зависности $\ln c_{\theta,T}$ од $1/T$ при одређеној вредности степена адсорпције. При вредностима степена адсорпције $\theta=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ добија се сет изостера из чијег нагиба, који је једнак Q_{ads}/R се добија изостерна топлота адсорпције при датој вредности степена адсорпције и на одређеној температури.

3.2.2. Изотермне кинетичке криве адсорпције никотина из воденог раствора на таложном SiO₂

Одређивање специфичног адсорпционог капацитета таложног SiO₂ у односу на никотин

Специфични адсорпциони капацитет таложног SiO₂ на 296 К, 305 К и 313 К (± 0.5 К) одређиван је „batch“ методом на исти начин као и у случају одређивања специфичног адсорпционог капацитета зеолита USY (3.2.1).

Специфични адсорпциони капацитет

Специфични адсорпциони капацитет таложног SiO₂ за никотин x_s , на датој температури после одређеног времена адсорпције и степен адсорпције никотина α , такође се израчунавају из једначина (151) и (152).

3.2.3. Изотермне кинетичке криве десорпције никотина са таложног SiO₂

Припрема узорка

Никотин је апсорбован на силицијум диоксид на следећи начин: термално активираним праху SiO₂ (1 g, T=393 K у трајању 2 h) у порцеланском авану, раствор никотина 5 g/L је додаван кап по кап из пипете, при томе је тучком мешано, све док прах није потпуно овлажио никотином и почео да се одваја од зидова авана. Удео апсорбованог никотина на термално активираним праху SiO₂ је износио 50%.

Изотермна термогравиметријска мерења

Изотермалне термогравиметријске криве десорпције су снимане коришћењем *TA Instruments-SDT* са TGA-DSC термалним анализатором, модел 2960 у атмосфери азота (99.9995 vol.%), при чему је проток гаса био 10 mL/min. Десорпција је праћена на температурама 388 K, 403 K и 425 K. Експерименти су изведени на узорцима SiO₂ у са адсорбованим никотином масе (25 ± 1) mg, који су били смештени у платинске посуде. Степен десорпције на константној температури α , је изражен као:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (156)$$

где су m_0 , m и m_f почетна, тренутна и коначна маса узорка.

3.2.4. Неизотермне кинетичке криве десорпције никотина са таложног SiO₂

Припрема узорка

Узорци су припремани на исти начин као код изотермне десорпције никотина са таложног SiO₂, тј. као што је описано у 3.2.3.

Термогравиметријска мерења у неизотермним условима

Неизотермне термогравиметријске криве десорпције су снимане коришћењем истог уређаја као и у случају снимања изотермних гравиметријских кривих, тј. TA Instruments-SDT са TGA-DSC термалним анализатором, модел 2960 у атмосфери азота (99.9995 vol.%), при чему је проток гаса био 20 mL/min. Десорпција је праћена на три различите брзине загревања ($\beta = 5, 10$ и 20 K/min). Сви експерименти су изведени у температурском интервалу од амбијенталне температуре до 473 K. Узорци масе (20 ± 1) mg SiO₂ са адсорбованим никотином су били смештени у платинске посуде.

Степен десорпције при константној брзини загревања, може да се израчуна такође из једначине (156), исто као и при изотермским условима, при чему се смањење масе узорка добија из експерименталне TG криве.

3.2.5. Изотермне кинетичке криве апсорпције никотина у хидрогел полиакрилне киселине

Одређивање степена апсорпције никотина у хидрогел РАА

Специфични капацитет апсорпције никотина у ксерогел је одређиван „batch“ методом. Гранулат ксерогела са гранулама димензија од 0.5 mm до 1 mm масе 0.2 g је додат у 200 ml раствора никотина концентрације 5 g/L у ерленмајер који је смештен у термостат подешен на температуру 294 K, 305 K и 314 K (± 0.5 K). У току процеса апсорпције, систем је хомогенизован мешањем при 400 rpm. Узорци су узимани из система у правилним временским интервалима. После центрифугирања, концентрација никотина заосталог у раствору је одређивана мерењем апсорбанције раствора никотина на 259 nm, при чему је коришћен UV-VIS спектрофотометар (*Cintra 10e, GBC Scientific equipment*). Концентрација никотина у воденом раствору је одређивана по методи ISO 2881 [75].

Специфични капацитет апсорпције никотина у хидрогел РАА

Специфични капацитет апсорпције никотина у хидрогел РАА (x_s) на датој температури после одређеног времена је израчунат коришћењем једначине:

$$x_s = \frac{(c_0 - c_i) \cdot V}{m} 100 \quad (\%) \quad (157)$$

где је c_0 почетна концентрација раствора никотина пре апсорпције у хидрогел РАА (g/L), c_i је концентрација раствора никотина после одређеног времена апсорпције (g/L), V је запремина раствора (L) и m је маса хидрогела РАА (g).

Степен апсорпције никотина у хидрогел РАА

Степен апсорпције никотина у хидрогел РАА α , је израчунаван из једначине:

$$\alpha = \frac{x_s}{x_{\max}} \quad (158)$$

где је x_{\max} максималан специфични капацитет апсорпције никотина у хидрогел РАА на датој температури и он је одређен са експерименталних кинетичких кривих.

3.2.6. Изотермно ослобађање никотина из хидрогела полиакрилне киселине

Уградња никотина у ксерогел

Узорак ксерогела (1g) је потошљен у вишку раствора никотина (1000 mL 5 g/L раствора) и остављен да се никотин апсорбује у хидрогел на амбијенталној температури 24 h. Хидрогел са уграђеним никотином је извађен из раствора никотина, оцеђен и сушен у сушници у следећем температурском режиму: на 313 K у трајању 6 h, 333 K у трајању 4 h, 353 K у трајању 2 h и на 378 K све до постизања константне масе. Овим поступком је добијен хидрогел РАА са апсорбованим никотином са 35% масе везаног никотина.

Кинетика ослобађања никотина из хидрогела РАА

Ослобађање никотина је праћено потапањем гранулата ксерогела напуњеног никотином масе 0.2 g у 100 ml дестиловане воде у ерленмајерима при константном мешању брзином 400 rpm и на температурама 299 K, 303 K,

309 K, 314 K и 318 K (± 0.5 K). Количина апсорбованог никотина у узорцима је износила 0.0708 g. У одређеним временским интервалима узимано је по 2 mL раствора, у коме се налазио ослобођени никотин из хидрогела. Концентрација ослобођеног никотина у воденом раствору је одређивана спектрофотометријски, одређивањем апсорбанције на 259 nm, методом ISO 2881 [75]. То је рађено до постизања равнотежне концентрације никотина, тј. до постизања равнотеже, која је успостављена када се концентрација никотина у узастопно узетим узорцима није значајно разликовала.

Степен ослобађања никотина из хидрогела α , је израчунат из једначине:

$$\alpha = \frac{c_i}{c_{\max}} \quad (159)$$

где је c_i (g/L) концентрација никотина ослобођеног у неком тренутку и c_{\max} (g/L) је равнотежна концентрација никотина.

3.3. Методе кинетичке анализе

3.3.1. Метода стационарне тачке

Брзина реакције $d\alpha/dt=f(t)$ у изотермној кинетици хетерогених хемијских реакција, може да се посматра као функција локалног максимума. Тај максимум је такозвана стационарна тачка, у којој реакциони систем има максималну брзину реакције $[(d\alpha/dt)_{\max}]$ [76], што може да се изрази следећом једначином:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max} = k(T, c_i) f(\alpha_{\max}) \quad (160)$$

У једначини (160), α_{max} представља степен конверзије, када је $t = t_{max}$, $f(\alpha_{max})$ је аналитички израз који описује кинетички модел када је $\alpha = \alpha_{max}$, и $k(T, c_i)$ константа брзине на температури T , где је c_i концентрација адсорбата. Ако важи *Arrhenius*-ова једначина, једначина (160) се трансформише у следећи облик:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{max} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha_{max}) \quad (161)$$

Логаритмовањем једначине (161) добија се:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{max} = \ln[Af(\alpha_{max})] - \frac{E_a}{RT} \quad (162)$$

Енергија активације E_a испитиваног процеса се добија из нагиба зависности $\ln(d\alpha/dt)_{max}$ у функцији $1/T$.

У неизотермним условима енергија активације се одређује методом стационарне тачке, применом једначине:

$$\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{max}\right] = \ln[Af(\alpha_{max})] - \frac{E_{a,s}}{RT_m} \quad (163)$$

где је T_m температура која одговара максимуму реакционе брзине, $(d\alpha/dt)_{max}$ максимална реакциона брзина, α_{max} представља степен конверзије при $T = T_m$, $E_{a,s}$ укупна активациона енергија, β брзина загревања. Из нагиба и одсечка зависности $\ln[\beta(d\alpha/dt)_{max}]$ у функцији $1/T_m$, могу да се добију вредности кинетичких параметара, укупна енергија активације $E_{a,s}$ испитиваног процеса и $\ln A$.

3.3.2. Kissinger-ова метода

Kissinger је поставио методу [77] за одређивање кинетичких параметара $E_{a,k}$ и $\ln A$ за неизотермне експерименте. Метода се базира на претпоставци да максимуму брзине реакције одговара одговара максимум температуре T_m на ДТА кривој. Кинетички параметри се одређују из једначине:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)_\alpha = \ln\left(\frac{AR}{E_{a,k}}\right) - \frac{E_{a,k}}{RT_m} \quad (164)$$

где је $E_{a,k}$ енергија активације.

При константним вредностима $\alpha = \text{const.}$, зависност $\ln(\beta/T_m^2) = f(1/T_m)$ добијена са ДТА кривих снимљених при различитим брзинама загревања β је права линија, чији нагиб омогућава одређивање енергије активације, а одсечак вредност предекспоненцијалног фактора.

3.3.3. Диференцијална изоконверзиона метода

Енергија активације процеса при различитим степенима конверзије се одређује *Friedman*-овом диференцијалном методом [78]. Брзина адсорпције, односно десорпције са чврстих адсорбената, везивања или ослобађања из хидрогелова у кондензованом стању је генерално функција температуре и степена конверзије:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T, \alpha) \quad (165)$$

тј.,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (166)$$

где је $d\alpha/dt$ брзина процеса, α степен конверзије, $k(T)$ константа брзине реакције, t време, T температура и $f(\alpha)$ једначина реакционог модела који је у вези са одређеним теоретским реакционим механизмом. Зависност константе брзине реакције од температуре се описује *Arrhenius*-овом једначином:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (167)$$

где је E_a енергија активације, A предекспоненцијални фактор и R универзална гасна константа.

Заменом једначине (167) у (166), добија се следећи израз:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (168)$$

У складу са изоконверзионим принципом, пошто се $f(\alpha)$ не мења са променом степена конверзије, и тада се једначина (168) може лако трансформисати у:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_{a,\alpha}}{RT} \quad (169)$$

На основу једначине (169), из нагиба и одсечка зависности $\ln(d\alpha/dt)_\alpha = f(1/T)$ могу се добити вредности кинетичких параметара, енергија активације за појединачни одређени степен конверзије $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$.

Реакциона брзина реакција у чврстом стању у неизотермним условима, при чему се узорак загрева константном брзином загревања, може да се представи следећом једначином [79]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{a,\alpha}}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (170)$$

при чему је β брзина загревања и $f(\alpha)$ се не мења са променом степена конверзије α . Вредности кинетичких параметара $E_{a,\alpha}$ и $\ln [A_\alpha f(\alpha)]$ при сваком појединачном степену конверзије могу да се добију из нагиба и одсечка зависности $\ln[\beta(d\alpha/dT)]_\alpha = f(1/T)$.

3.3.4. Метода уклапања у реакционе моделе

Кинетички модел изотермне адсорпције и десорпције никотина са различитих адсорбената, као и апсорпције и ослобађања из хидрогела одређен је применом методе уклапања у реакционе моделе ("*model-fitting*"), која је широко коришћена за испитивање применљивости разних кинетичких реакционих модела за реакције у чврстом стању [80]. У складу са овом методом, сви кинетички реакциони модели за реакције у чврстом стању су сврстани у пет група у зависности од реакционог механизма:

- (1) реакције код којих се брзина реакције мења по степенном закону,
- (2) реакције чија је брзина одређена померањем границе фаза,
- (3) реакције са редом реакције,
- (4) реакције за које важи *Avrami* једначина и
- (5) дифузионо контролисане једначине.

Метода уклапања у реакционе моделе се базира на следећем: експериментално одређена конверзиона крива, тј. зависност експерименталног степена конверзије од времена на температури T , $\alpha_{exp}=f(t)_T$ се трансформише у нормализовану конверзиону криву $\alpha=f(t_N)_T$, тј. зависност степена конверзије од нормираног времена t_N . Овде под степеном конверзије, подразумевамо степен адсорпције, тј. десорпције, апсорпције или ослобађања.

Нормирано време, t_N , уведено да нормира посматрани процес је дефинисано једначином [81]:

$$t_N = \frac{t}{t_{0.9}} \quad (171)$$

где је $t_{0.9}$ време при коме је степен конверзије $\alpha=0.9$. Увођењем нормираног времена, могуће је добити конверзионе криве за различите кинетичке моделе.

Кинетички модел испитиваног процеса се одређује аналитичким поређењем експерименталне нормализоване конверзионе криве са моделном нормализованом конверзионом кривом одговарајућег модела. Критеријум за поређење је сума квадрата одступања експерименталне нормализоване конверзионе криве од моделне нормализоване конверзионе криве. Теоретски кинетички модел коме одговара најмања сума квадрата одступања од експерименталне нормализоване конверзионе криве се одабира као реакциони модел испитиваног процеса.

Представљено је 17 кинетичких модела, који могу да опишу реакције у чврстом стању. Сет теоријских реакционих модела коришћених за одређивање реакционог модела, који најбоље описује кинетику процеса

изотермне адсорпције/десорпције са различитих адсорбента или апсорпције/ослобађања никотина из хидрогелова дат у табели 6.

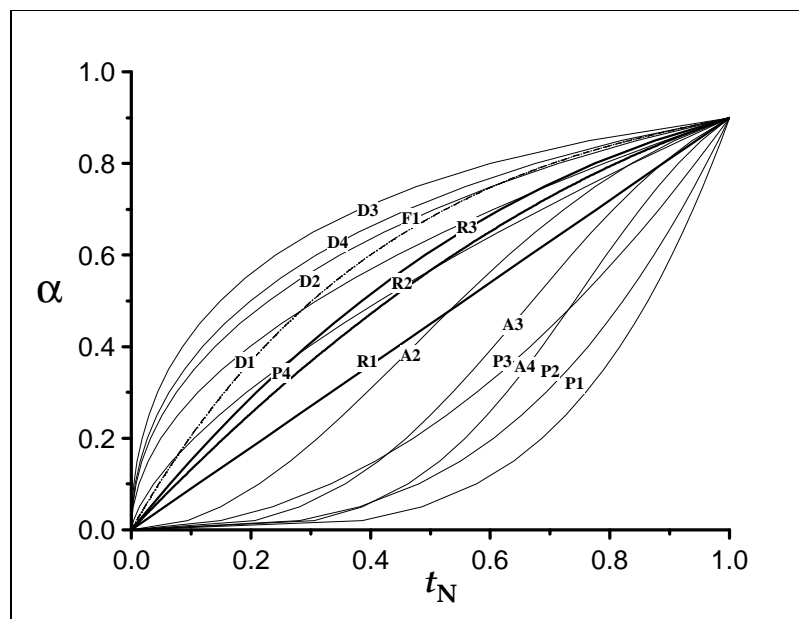
Табела 6. Сет теоријских реакционих модела коришћених за одређивање кинетике реакција у чврстом стању

Симбол	Кинетички модел	f (α)	g (α)
P1	Степени закон	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
P2	Степени закон	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P3	Степени закон	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P4	Степени закон	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
R1	Нултог реда (<i>Polanyi – Winger</i> једначина) Реакција контролисана померањем границе	1	α
R2	фаза (промена површине, тј., дводимензионални облик) Реакција контролисана померањем границе	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
R3	фаза (промена запремине, тј., тродимензионални облик)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
F1	Првог реда (<i>Mampel</i>)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F2	Другог реда	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
F3	Трећег реда	$(1-\alpha)^3$	$0.5 [(1-\alpha)^{-2} - 1]$
A2	<i>Аврами-Ерофејев</i> једначина	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	<i>Аврами-Ерофејев</i> једначина	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	<i>Аврами-Ерофејев</i> једначина	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
D1	Једнодимензионална дифузија	$1/2\alpha$	α^2
D2	Дводимензионална дифузија (дводимензионални облик честице) Тродимензионална дифузија	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	(тродимензионални облик честице), <i>Jander</i> <i>једначина</i> Тродимензионална дифузија	$3(1-\alpha)^{2/3} / 2[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	(тродимензионални облик честице), <i>Ginstling</i> – <i>Brounshtein</i>	$3/2 [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]$	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$

Овде је $f(\alpha)$ аналитички израз, који описује кинетички модел и $g(\alpha)$ интегрална форма једначине кинетичког модела, тј.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt \quad (172)$$

На слици 16 приказане су зависности степена конверзије α од нормираног времена за различите кинетичке моделе из табеле 6.



Слика 16. Криве зависности степена конверзије α од нормираног времена за кинетичке моделе P1, P2, P3, P4, R1, R2, R3, F1, F2, F3, A2, A3, A4, D1, D2, D3 и D4

За неизотермне експерименте, метода уклапања у реакционе моделе је базирана на фитовању експериментално одређене конверзионе криве $\alpha_{\text{exp}}=f(T)\beta$ са једначинама различитих теоретских модела $g(\alpha)$ који су предложени у литератури (табела 6) и симултано одређеним кинетичким параметрима: активационом енергијом E_a и $\ln A$.

Углавном се за фитовање конверзионе криве при константној брзини загревања користи *Coats-Redfern* [83] једначина:

$$\ln \left[\frac{g_i(\alpha)}{T^2} \right]_{\alpha} = \ln \left(\frac{A_i R}{\beta E_{a,i}} \right) - \frac{E_{a,i}}{RT} \quad (173)$$

где је „*i*” везано за изабрани теоретски модел и $g_i(\alpha)$ је интегрални облик изабраног теоретског кинетичког модела.

Активациона енергија и предекспоненцијални фактор се могу одредити из зависности $\ln [g_i(\alpha_{\text{exp}})/T^2] = f(1/T)$ из вредности нагиба и одсечка за одабрани теоретски кинетички модел.

Различитим кинетичким моделима одговарају различите енергије активације $E_{a,\beta,i}$, кинетички параметар $\ln A_{i,\beta}$ и квадрат фактора корелације R_i^2 . Кинетички модел испитиваног процеса се одређује аналитичким поређењем експерименталне нормализоване конверзионе криве са моделном нормализованом конверзионом кривом.

Теоретски модел са минималном сумом квадрата одступања експерименталне нормализоване конверзионе криве од моделне нормализоване конверзионе криве одговара кинетичком моделу испитиваног процеса.

Постојање различитих вредности кинетичких параметара омогућава постојање линеарне релације између $\ln A_{i,\beta}$ и активационе енергије, тј. компензационог ефекта испитиваног процеса, који је у вези са различитим теоријским реакционим моделом.

$$\ln A_{i,\beta} = a_{i,\beta} + b_{i,\beta} E_{a,i} \quad (174)$$

где су $a_{i,\beta}$ и $b_{i,\beta}$ параметри линеарне зависности између $\ln A_{i,\beta}$ и енергије активације $E_{a,i}$ за различити кинетички модел i и при брзини загревања β .

Иста процедура се може применити за све испитиване брзине загревања. Пошто различитим брзинама загревања за исти теоретски реакциони модел одговарају различите вредности кинетичких параметара $E_{a,i,\beta}$ и $\ln A_{\beta,i}$, са различитим степеном корелације R_β , постојање компензационог ефекта при различитим брзинама загревања реакционог система може да се испита.

$$\ln A_{\beta,i} = a_{\beta,i} + b_{\beta,i} E_{a,\beta,i} \quad (175)$$

Реакциони модел, за који важи $a_{i,\beta} = a_{\beta,i}$ и $b_{i,\beta} = b_{\beta,i}$, је највероватнији кинетички модел испитиваног процеса [82].

На основу познавања вредности $\ln [A_{af}(\alpha)]$ за различите теоретске моделе могу се добити вредности кинетичког параметра $\ln A_a$ и испитати постојање компензационог ефекта при неком степену конверзије како следи:

$$\ln A_\alpha = a_\alpha + b_\alpha E_{a,\alpha} \quad (176)$$

Теоретски реакциони модел, за који важи $a_{i,\beta} = a_{\beta,i} = a_\alpha$ и $b_{i,\beta} = b_{\beta,i} = b_\alpha$ је модел, који најбоље описује кинетику испитиваног процеса [83].

3.3.5. Одређивање кинетичког модела помоћу методе *мастер криве*

У неизотермним условима, где се узорак загрева константном брзином загревања β , брзина реакције је дата следећим изразом:

$$\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \cdot f(\alpha) \quad (177)$$

Једначина (177) се трансформише у [84]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE_a}{R\beta} p(x) \quad (178)$$

где је $x = E_a/RT$ и $p(x)$ температурни интеграл $\int_0^\alpha \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \sim \exp^{-x} / [x^{(1.002x+1.874)}]$.

Коришћењем референтне тачке $\alpha = 0.9$, добија се следећа једначина:

$$g(0.9) = \left(\frac{AE_a}{R\beta} \right) p(x_{0.9}) \quad (179)$$

где је $x_{0.9} = E_a/RT_{0.9}$ и $T_{0.9}$ је температура при којој се достиже степен конверзије $\alpha = 0.9$.

Када се једначина (178) подели са једначином (179) добија се следећи израз:

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.9)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.9})} \quad (180)$$

Узимајући у обзир вредности енергије активације израчунате применом *Kissinger*-ове методе и експериментално измерене вредности T и $T_{0.9}$, једначина (180) омогућава израчунавање експерименталне *мастер криве* $p(x)/p(0.9)$ при различитим степенима конверзије и поређење са *мастер кривом* добијеном за добро познате теоретске кинетичке моделе реакције у чврстом стању $g(\alpha)/g(0.9)$.

Теоретски кинетички модел, чија *мастер крива* најмање одступа од експерименталне *мастер криве*, тј. за коју сума квадрата има најнижу вредност, одабира се као кинетички модел испитиваног процеса.

3.3.6. Нормализована функција густине расподеле енергије активације

Muir [85] је развио једноставну методу за анализу механизма сложених реакција одређивањем функције густине расподеле енергије активације $f(E)$, тј. коришћењем модела густине расподеле енергије активације (DAEM - *distribution activation energy model*). По овој методи сваки процес се састоји од сета иреверзибилних реакција првог реда, које имају различите енергије активације и једнаке предекспоненцијалне факторе. У том случају важе две основне претпоставке: да је константа брзине свих реакција једнака и да облик функције густине расподеле енергије активације $f(E)$ одговара *Gaussian*-овој расподели. Тада важи израз:

$$\alpha = 1 - \int_0^{\infty} \Phi(E, T) f(E) dE \quad (181)$$

где је $\Phi(E, T)$:

$$\Phi(E, T) = \exp\left(-\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right) \quad (182)$$

где је β константа зависна од врсте реакционог система. Коришћењем променљиве $x = E/RT$, једначина (182) може да се трансформише у:

$$\Phi(E, T) = \exp\left\{-\frac{AE}{\beta R} \left(\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx\right)\right\} = \exp\left\{-\frac{AE}{\beta R} p(x)\right\} \quad (183)$$

где је $p(x)$ такозвана “р-функција” која је добро позната у области термалне анализе. Применом апроксимације $p(x) = e^{-x}/x^2$, једначина (183) може да се напише као:

$$\Phi(E, T) = \exp\left[-\frac{ART^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \quad (184)$$

Да би решили једначину (184), а располажемо експерименталним подацима о степенима конверзије у зависности од времена, увешћемо следећу апроксимацију. Пошто се функција $\Phi(E, T)$ мења прилично оштро са енергијом активације на датој температури, може се $\Phi(E, T)$ представити степеном функцијом U за енергију активације $E = E_s$ као:

$$\Phi(E, T) = U(E - E_s) \quad (185)$$

Ова апроксимација одговара претпоставци да се једино једноступене реакције, чија је енергија активације E_s , дешавају на датој температури T . Тада се израз (181) може поједноставити у:

$$\alpha = 1 - \int_{E_s}^{\infty} f(E) dE \quad (186)$$

У скаду са једначином (186) можемо написати:

$$\alpha = \int_0^{E_s} f(E) dE \quad (187)$$

док се функција $f(E_s)$ добија диференцирањем једначине (187) по E_s и добија се израз:

$$f(E_s) = \frac{d\alpha}{dE_s} \quad (188)$$

Овај израз показује да функција густине расподеле енергије активације $f(E)$ може да се добије диференцирањем експериментално добијене зависности степена конверзије од енергије активације по енергији активације.

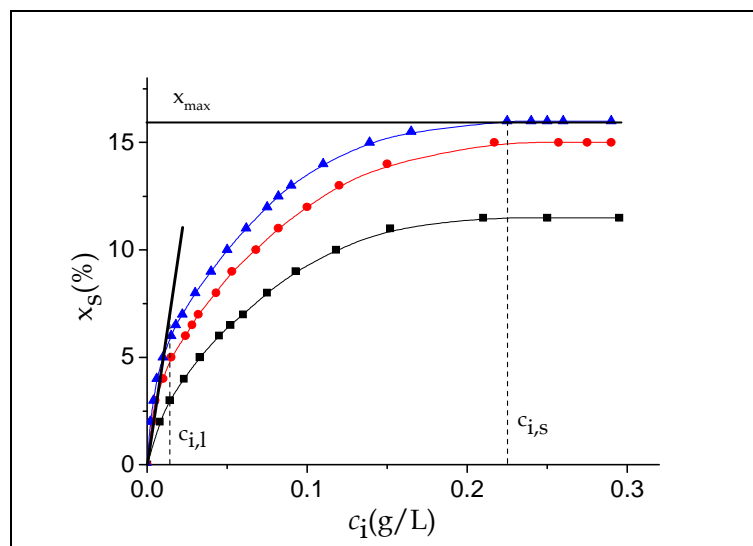
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Адсорпција никотина из воденог раствора на различитим адсорбентима и хидрогелу

4.1.1. Адсорпција никотина из воденог раствора на хидрофобном зеолиту типа USY

Експериментално су одређене адсорпционе изотерме никотина на зеолиту типа USY на температурама 298 К, 311 К и 322 К и опсегу концентрације никотина 0 - 0.3 g/L.

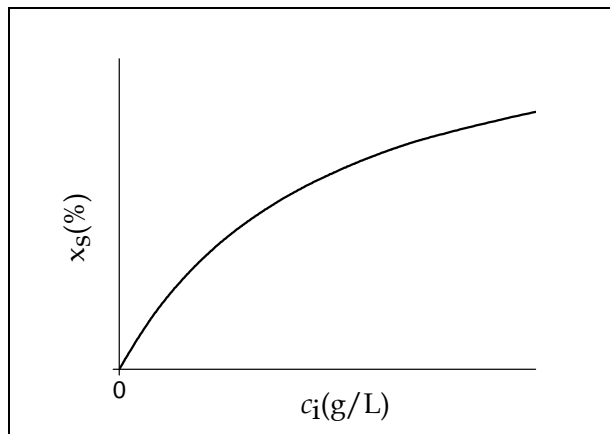
Адсорпционе изотерме никотина на зеолиту USY на испитиваним температурама су приказане на слици 17.



Слика 17. Адсорпционе изотерме никотина на зеолиту USY на различитим температурама: ■ 298 К, ● 311 К и ▲ 322 К

Са слике 17 се види да на приказаним изотермама на свим испитиваним температурама, могу да се уоче три карактеристична облика промене адсорпционог капацитета од концентрације никотина: иницијални нагиб, тј. линеарни пораст количине адсорбованог никотина са порастом концентрације никотина у воденом раствору (област концентрације $0 - c_{i,l}$), превој, тј. нелинеарни пораст количине адсорбованог никотина (област концентрације $c_{i,l} - c_{i,s}$) и *област сатурације* или плато (максималног адсорпционог капацитета $c_i \geq c_{i,s}$). Интервал концентрације у коме адсорпциони капацитет линеарно расте са порастом концентрације се скраћује са порастом температуре. Интервал концентрације у коме адсорпциони капацитет нелинеарно расте са порастом концентрације се повећава са порастом температуре. Максимална количина адсорбованог никотина расте са порастом температуре. Пошто са порастом температуре долази до повећања максималног адсорпционог капацитета, то указује на тип адсорпције и у овом случају је то активирана адсорпција.

Адсорпционе изотерме никотина на зеолиту USY на свим испитиваним температурама имају облик, карактеристичан за изотерме класе *L2* по *Gilles*-овој класификацији адсорпционих изотерми [25]. У адсорпционим системима за које је карактеристична изотерма *L* класе адсорбовани молекули су хоризонтално оријентисани и нема јаке конкуренције са молекулима растварача за адсорпцију. Облик изотерме *L2* представљен је на слици 18.



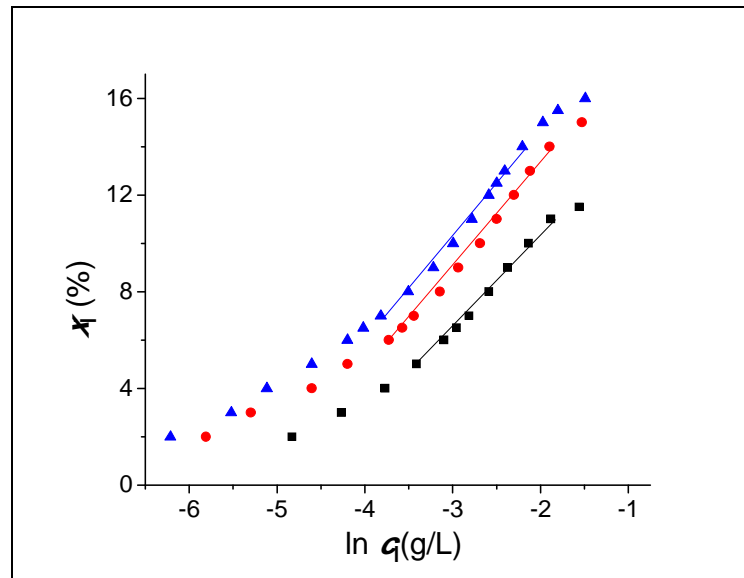
Слика 18. Адсорпциона изотерма $L2$ типа по *Gilles*-овој класификацији адсорпционих изотерми

Адсорпциона изотерма L типа је облик изотерме који се иначе најчешће среће, и код адсорпције из разблажених раствора у највећем броју случајева добија се $L2$ изотерма. Изотерма $L2$ типа се добија у случају да се адсорпција дешавала до максимума адсорпционог капацитета и формирања монослоја. Облик адсорпционе изотерме указује да је присутан висок афинитет адсорбента према адсорбату при ниским концентрацијама адсорбата, који се смањује са порастом концентрације и изотерма при вишим концентрацијама достиже максималан капацитет, тј. плато.

Овај тип изотерме се јавља код адсорпције бифункционалних органских молекула из воденог раствора, који су адсорбовани хоризонтално у односу на површину која има активационе центре раздвојене широким хидрофобним регионима [26].

У циљу одређивања модела адсорпционе изотерме који би описао адсорпцију никотина из воденог раствора на зеолиту USY, испитано је слагање експерименталне изотерме са *Temkin*-овим моделом адсорпционе

изотерме. Линеаризовани облик *Temkin*-ове адсорпционе изотерме, зависност x_i од $\ln c_i$, приказан је на слици 19.



Слика 19. Зависност x_i од $\ln c_i$ на различитим температурама (■ 298 K, ● 311 K, ▲ 322 K)

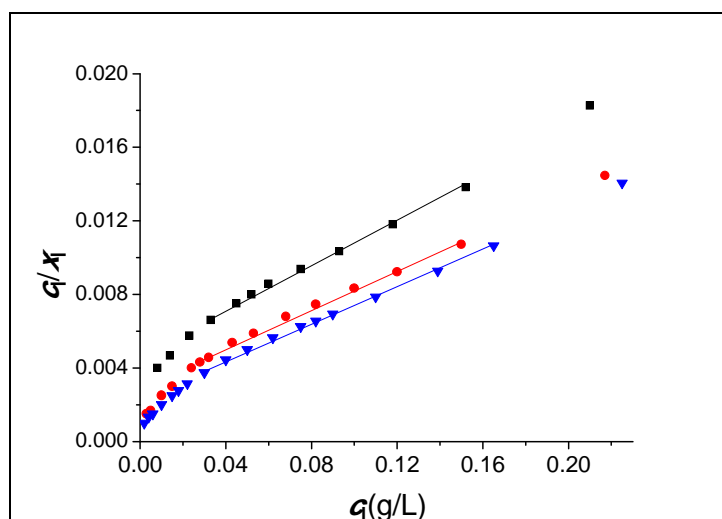
Са слике се види да *Temkin*-ов модел није применљив за испитивану адсорпцију никотина на зеолиту USY. Приказана зависност није линеарна у целој области концентрације, тј. постоји слагање експерименталне изотерме са *Temkin*-овим моделом адсорпционе изотерме, али у ограниченој области концентрација. Вредности параметара a и b су добијене из нагиба и одсечка у области линеарности. Параметар a је добијен из одсечка линеаризованог облика *Temkin*-овог модела адсорпционе изотерме, тј. зависности x_i од $\ln c_i$, а параметар b из нагиба. Вредности параметара a и b , при различитим температурама, фактор корелације R^2 и области линеарности Δc_i и L су дати у табели 7.

Табела 7. Температурске промене *Temkin*-ових параметара *a*, *b* и фактор корелације R^2 и област линеарности

T (K)	a	B	R ²	област линеарности	
				Δc_i (g/L)	L(% θ)
298	18.5 ± 0.3	4.0 ± 0.1	0.991	0.033 - 0.152	43 - 96
311	22.1 ± 0.3	4.4 ± 0.1	0.987	0.024 - 0.152	40 - 93
322	23.5 ± 0.5	4.4 ± 0.2	0.980	0.022 - 0.219	44 - 87

Са порастом температуре, вредности параметара *a* и *b* расту. Пошто су оба параметра повезана са топлотом адсорпције, са порастом *a* и *b* топлота адсорпције расте.

Слика 20 показује зависност c_i/x_i од c_i , тј. линеаризовани облик *Langmuir*-ове адсорпционе изотерме на испитиваним температурама (једначина 35).



Слика 20. Изотермна зависност c_i/x_i од c_i на различитим температурама (■ 298 K, ● 311 K, ▲ 322 K)

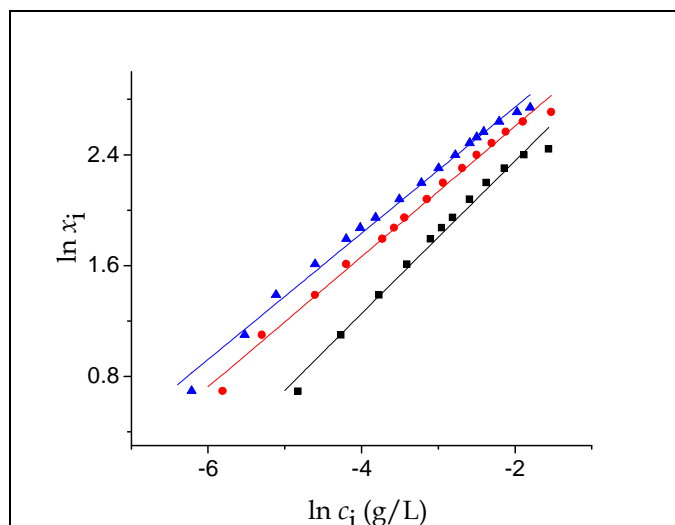
Са слике 20 се види да *Langmuir*-ов модел не може да опише адсорпцију никотина из воденог раствора на зеолиту USY у целој области концентрације. Приказана зависност линеарна у ограниченој области концентрације на испитиваним температурама. Вредности *Langmuir*-ових параметара су добијене из нагиба и одсечка зависности функције c_i/x_i од c_i у области линеарности. Вредност x_{mon} добијена је из нагиба који је једнак $(1/x_{mon})$, а вредност k_L из одсечка, који је једнак $(1/k_L x_{mon})$. У табели 8 су представљене промене *Langmuir*-ових параметара k_L и x_{mon} и фактора корелације R^2 са температуром и област линеарности.

Табела 8. Промене вредности k_L и x_{mon} са температуром и R^2 и област линеарности

T (K)	k_L (L/g)	x_{mon} (%)	R^2	област линеарности	
				Δc_i (g/L)	L(% θ)
298	12.2 ± 0.1	16.9 ± 0.1	0.995	0.033 - 0.152	43 - 94
311	16.98 ± 0.5	19.3 ± 0.5	0.990	0.028 - 0.150	46 - 91
322	20.2 ± 0.6	20.2 ± 0.3	0.996	0.030 - 0.165	49 - 94

Са порастом температуре расту и вредности параметара k_L и x_{mon} .

У следећем кораку експериментални резултати су упоређивани са *Freundlich*-овим моделом, да би се испитало да ли он може да опише адсорпцију никотина из воденог раствора на зеолиту USY. Линеаризовани *Freundlich*-ов модел, тј. зависност $\ln x_i$ од $\ln c_i$ на различитим температурама према једначини (52) је приказана на слици 21.



Слика 21. Зависност $\ln x_i$ од $\ln c_i$ на различитим температурама (■ 298 К, ● 311 К, ▲ 322 К)

Са слике 21 се уочава да је зависност $\ln x_i$ од $\ln c_i$ линеарна у целој области концентрација, што значи да се адсорпција никотина из воденог раствора на зеолиту USY може описати *Freundlich*-овим моделом. *Freundlich*-ови параметри K_F и n су добијени из одсечка и нагиба линеарног облика *Freundlich*-ове изотерме. Вредност параметра n је одређена из нагиба, који је једнак $(1/n)$, а вредност K_F из одсечка, који је једнак $(\ln K_F)$. Табела 9 представља промене *Freundlich*-ових којефицијената K_F и n са температуром и фактор корелације R^2 .

Табела 9. Промене вредности *Freundlich*-ових којефицијената K_F и n са температуром

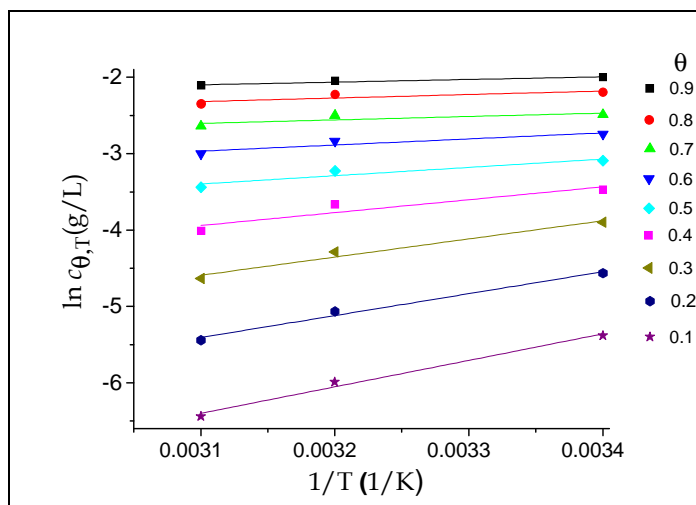
T (K)	$K_F [(L/g)^{1/n}]$	n	R^2	област линеарности	
				Δc_i (g/L)	L(% θ)
298	31 ± 1	1.85 ± 0.07	0.988	0.008 - 0.152	17 - 96
311	34.7 ± 0.7	2.15 ± 0.03	0.996	0.003 - 0.217	13 - 93
322	35 ± 1	2.38 ± 0.06	0.988	0.002 - 0.225	12.5 - 100

Зависност $\ln x_1$ од $\ln c_1$ за све испитиване температуре у целом опсегу концентрација c_1 је линеарна, на основу чега се закључује да адсорпцију никотина на зеолиту USY најбоље може опише *Freundlich*-ова адсорпциона изотерма. Вредности K_F и n расту са порастом температуре у току процеса адсорпције. Параметар " n " је карактеристичан за хетерогеност система, па се може тврдити да како температура расте, хетерогеност система такође расте.

На основу ових резултата, може се закључити да се експериментално добијене изотерме адсорпције никотина из воденог раствора на зеолиту типа USY могу описати *Freundlich*-овом изотермом.

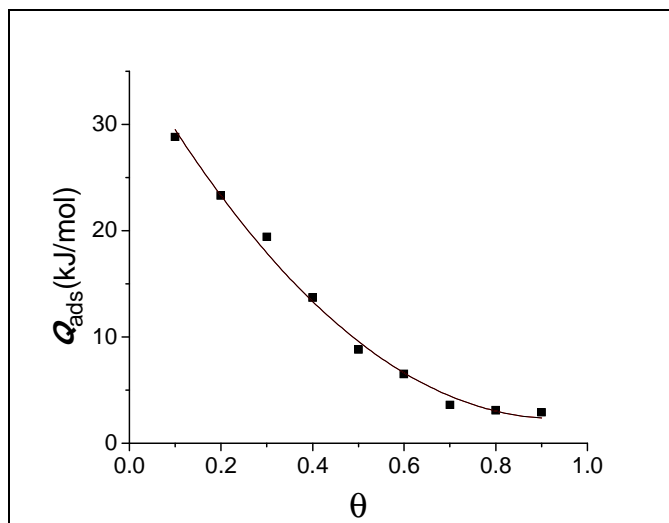
У циљу одређивања термодинамичких параметара адсорпције никотина на зеолиту, одређена је изостерна топлота адсорпције, промена енталпије, промена *Gibb's*-ове слободне енергије и промена ентропије. Познавање ових параметара заједно са кинетичким параметрима је од суштинске важности за одређивање механизма адсорпције никотина на зеолиту.

У циљу одређивања изостерне топлоте адсорпције, одређене су зависности $\ln c_{\theta,T}$ од $1/T$ при различитим вредностима θ , које су приказане на слици 22 према једначини (155).



Слика 22. Зависност функције $\ln c_{\theta,T}$ од $1/T$ при различитим вредностима θ

На основу резултата приказаних на слици 22, све зависности $\ln c_{\theta,T}$ од $1/T$ при различитим степенима адсорпције представљају праве из чијег су нагиба одређене вредности изостерне топлоте адсорпције. Слика 23 показује зависност добијене изостерне топлоте адсорпције од степена адсорпције никотина.



Слика 23. Зависност изостерне топлоте адсорпције од степена адсорпције никотина на зеолиту USY

Изостерна топлота адсорпције никотина на зеолиту се мења са променом степена адсорбованог никотина, тј. опада са порастом θ . Са слике 23 се види да зависност изостерне топлоте адсорпције од степена адсорпције има три карактеристичне области промене: линеарну, у којој изостерна топлота адсорпције опада линеарно са порастом степена адсорпције, нелинеарну, у којој изостерна топлота адсорпције нелинеарно опада са порастом степена адсорпције и област платоа, у коме је изостерна топлота адсорпције независна од степена адсорпције и има константну вредност.

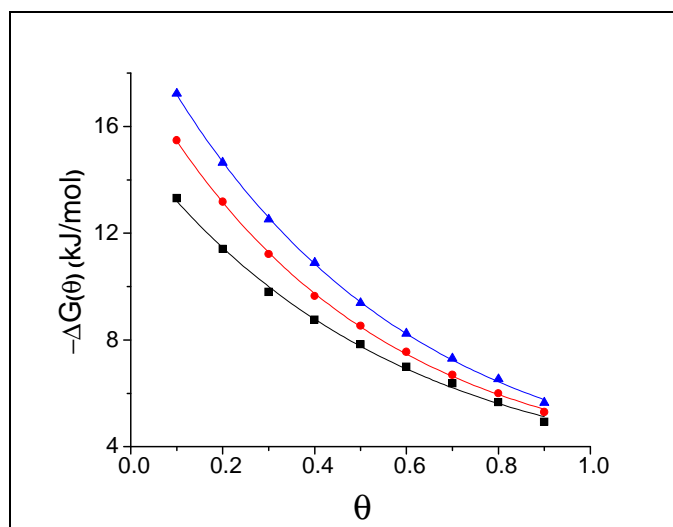
Изостерна топлота адсорпције скоро линеарно опада (од 30 kJ/mol до 18 kJ/mol) са порастом степена адсорпције при $0.05 \leq \theta < 0.3$. При вредностима степена адсорпције $0.3 \leq \theta < 0.7$, изостерна топлота адсорпције нелинеарно опада од 18 kJ/mol до 5 kJ/mol са порастом степена адсорпције, док при $\theta \geq 0.7$ изостерна топлота адсорпције је такорећи независна од степена адсорпције. Добијене промене топлоте адсорпције у зависности од степена адсорпције су карактеристичне за адсорпцију на енергетски хетерогеним адсорбентима.

У циљу одређивања типа адсорпције испитиваног процеса адсорпције никотина на зеолиту (локализована, делокализована), испитана је зависност промене ентропије $\Delta S(\theta)$ адсорпције никотина од степена адсорпције. Промена ентропије адсорпције је одређена коришћењем следеће једначине:

$$\Delta S(\theta) = \frac{-Q_{ads}(\theta) - \Delta G(\theta)}{T} \quad (189)$$

где је $\Delta G(\theta)$ промена слободне енергије адсорпције дата изразом $\Delta G(\theta) = -RT \ln c_i$. Слика 24 приказује добијене промене слободне енергије

адсорпције никотина $\Delta G(\theta)$ у зависности од степена адсорпције на различитим температурама.

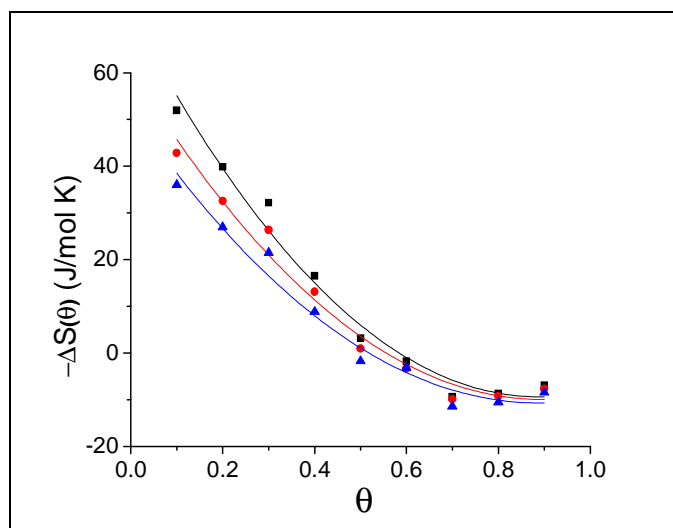


Слика 24. Зависност слободне енергије од степена адсорпције за адсорпцију никотина на зеолиту USY на различитим температурама (■ 298 K, ● 311 K, ▲ 322 K)

Са слике 24 се види да слободна енергија формираног адсорционог комплекса расте са порастом степена адсорпције на свим испитиваним температурама.

Истовремено са променом диференцијала енталпије адсорпције са променом количине адсорбованог никотина, дешавају се и промене изостерне топлоте адсорпције са променом степена адсорпције. При вредностима степена адсорпције $0.05 \leq \theta < 0.3$ ентропија адсорпције има релативно високе негативне вредности (од - 64 J/mol K до - 16 J/mol K) и скоро линеарно расте са порастом степена адсорпције. При вредностима степена адсорпције $0.3 \leq \theta \leq 0.5$ вредности енталпије адсорпције су још увек негативне и расту са порастом степена адсорпције, све док у области $\theta > 0.5$,

енталпија адсорпције не постане позитивна. Слика 25 приказује промене ентропије адсорпције $\Delta S(\theta)$ са степеном адсорпције на испитиваним температурама.



Слика 25. Зависност промене ентропије од степена адсорпције на испитиваним температурама: ■ 298 К, ● 311 К и ▲ 322 К

По дефиницији, промена ентропије адсорпције $\Delta S_{ads}^t(\theta)$ је дата изразом:

$$\Delta S_{ads}^t(\theta) = S_{ads}(\theta) - S_{sol} \quad (190)$$

где је $S_{ads}(\theta)$ ентропија адсорбованог никотина у адсорбованом слоју при дефинисаном степену адсорпције и S_{sol} ентропија никотина у воденом раствору. Иако је S_{sol} непозната вредност, може да се израчуна под претпоставком да важи *Sackure – Tetrode – Trouton* једначина [86], дата изразом:

$$S_{sol} = R \ln(M^{3/2} T^{5/2}) - 101.60 = 80.17 \text{ (J/molK)} \quad (191)$$

где R универзална гасна константа, M моларна маса никотина и T температура. Када су молекули адсорбата комплетно локализовани на адсорпционом центру адсорбента, ентропија локализованих молекула (S_{loc}) је дата једначином [87]:

$$S_{loc} = R \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (192)$$

Израчуната вредност ентропије адсорпције, ΔS_{ads}^t , применом једначина (190), (191) и (192) је знатно нижа од експериментално одређене ентропије адсорпције $\Delta S(\theta)$, на основу чега се може закључити да никотин адсорбован на зеолиту није локализован.

Ако се претпостави да су адсорпциони центри зеолита потенцијалне јаме у којима адсорбовани молекули имају ограничену слободу трансляторног кретања, онда може да се добије следећи израз за ентропију адсорбоване фазе [88,89]:

$${}_{2D}S_{ads} = R \ln \theta + R \ln(MT\sigma_0) + 267 \quad (193)$$

где је σ_0 површина молекула никотина у адсорбованом слоју и та вредност износи $36 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Израчуната вредност адсорпционе ентропије, ΔS_{ads}^t , коришћењем једначина (190), (191) и (193) је у сагласности са експериментално одређеним вредностима енталпије адсорпције, као и са њеном променом са порастом количине адсорбованог никотина.

При вредностима степена адсорпције $0.05 \leq \theta \leq 0.3$ молекули никотина су адсорбовани у облику дводимензионалних кластера, који су одвојени један

од других и у којима имају ограничену слободу дводимензионалног кретања. Линеарно повећање вредности промене ентропије проузроковано је смањењем неуређености границе фаза, која је проузрокована адсорпцијом.

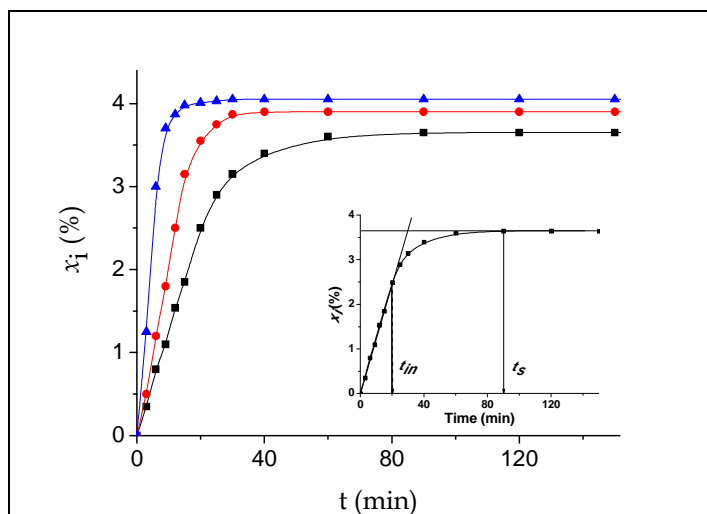
При вредностима степена адсорпције $0.3 \leq \theta \leq 0.7$ долази до експоненцијалног смањења мале негативне вредности ентропије, при чему када је $\theta = 0.5$ промена ентропије је једнака нули и долази до формирања континуалног дводимензионалног слоја адсорбованог никотина. Даљи пораст позитивне вредности промене ентропије је условљен порастом неуређености границе фаза са структурним променама у адсорбату и адсорбенту. То одговара повећању броја степени слободе адсорбованих честица.

При вредностима степена адсорпције $\theta \geq 0.7$ промена ентропије има малу позитивну вредност и практично је константна са даљим повећањем степена адсорпције. У овој области се ствара тродимензионални слој адсорбованог никотина са структуром другачијом од течног никотина – слабо кондензована фаза.

4.1.2. Кинетика изотермне адсорпције никотина из воденог раствора на хидрофобном зеолиту типа USY

Испитана је кинетика адсорпције никотина из воденог раствора на хидрофобном зеолиту типа USY на температурама 298 К, 311 К и 322 К (± 0.5 К) „batch“ методом.

Изотермна зависност специфичног адсорпционог капацитета зеолита према никотину од времена адсорпције на различитим температурама (кинетичке криве) је приказана на слици 26.



Слика 26. Изотермна зависност специфичног адсорпционог капацитета зеолита од времена адсорпције никотина из воденог раствора на зеолиту типа USY на 298 K (■), 311 K (●) и 322 K (▼)

На кинетичким кривама јасно се уочавају три карактеристична облика промене специфичног адсорпционог капацитета са временом адсорпције: линеарни, превој и плато. У циљу испитивања утицаја температуре на облик адсорпционих кинетичких кривих, дефинисани су такозвани параметри облика кинетичких кривих: период линеарности t_{in} и сатурационо време t_s [90] (у Слици 26). *Период линеарности* је дефинисан као временски интервал у коме специфични адсорпциони капацитет расте линеарно са порастом времена адсорпције. Период линеарности је одређен графички, као што је приказано у слици 26. По физичком смислу период линеарности је обрнуто пропорционалан иницијалној брзини адсорпције никотина. *Сатурационо време* је дефинисано као време адсорпције потребно да се постигне максимални специфични адсорпциони капацитет зеолита за никотин на датој температури. Оно се такође одређује графички и његова реципрочна вредност одговара брзини адсорпције на крају процеса по физичком смислу.

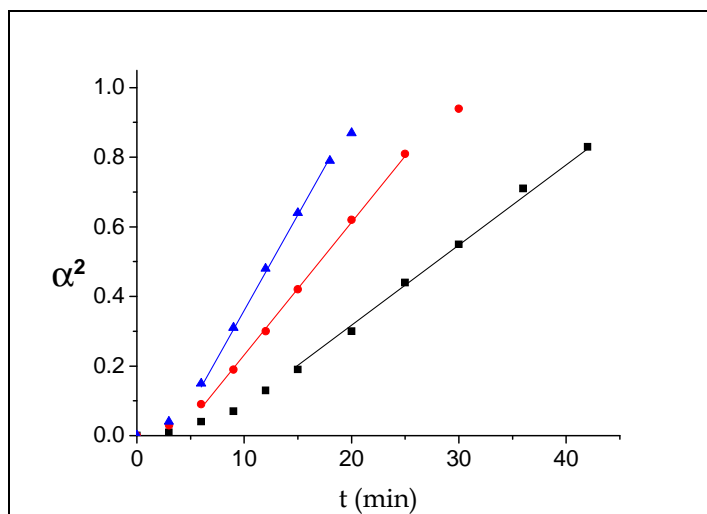
Параметри облика адсорпционе кинетичке криве на различитим температурама су приказани у табели 10.

Табела 10. Промене параметара облика кинетичких кривих адсорпције никотина на зеолиту и максималног специфичног адсорпционог капацитета зеолита са температуром

T (K)	t_{in} (min)	t_s (min)	x_{max} (%)
298	22 ± 2	90 ± 8	3.65 ± 0.05
311	15 ± 2	40 ± 4	3.90 ± 0.05
322	6 ± 1	30 ± 3	4.05 ± 0.05

На основу резултата датих у табели 10, уочава се да вредности t_{in} и t_s опадају са порастом температуре адсорпционог система, док вредност x_{max} расте. Имајући у виду облик адсорпционе кинетичке криве, пораст x_{max} са порастом температуре, могућност грађења водоничних веза у којима учествује атоми азота у молекулу никотина [57] а на површини зеолита USY се налазе силанолне хидроксилне групе [91], може да се претпостави да се никотин адсорбује на зеолит типа USY водоничном везом и да је тип адсорпције активирана адсорпција.

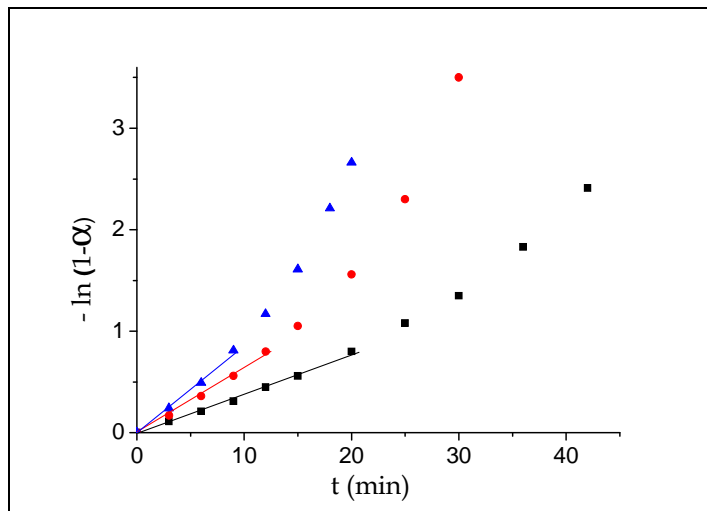
Да би се одредио кинетички модел адсорпције, покушана је прелиминарна провера применљивости уобичајних кинетичких модела [77]. Уколико се претпостави да је адсорпциона кинетика одређена брзином дифузије молекула никотина из раствора ка адсорпционом центру зеолита, тада би требало да зависност $\alpha^2=f(t)$ буде линеарна са нагибом, који одговара константи брзине адсорпције [92]. Слика 27 представља изотермну зависност $\alpha^2=f(t)$ на различитим температурама.



Слика 27. Изотермна зависност α^2 од времена адсорпције на 298 K (■), 311 K (●) и 322 K (▼)

На основу резултата приказаних на слици 27 види се да је зависност α^2 у функцији времена линеарна само у ограниченом интервалу α^2 , од 0.2 до 0.8, што одговара области вредности α од 0.45 до 0.9 и интервалу времена 15-45 min на 298 K, 6-25 min на 311 K и 6-18 min на 322 K. Кинетика адсорпције никотина из воденог раствора на зеолиту није одређена брзином дифузије молекула никотина у целој области степена адсорпције α .

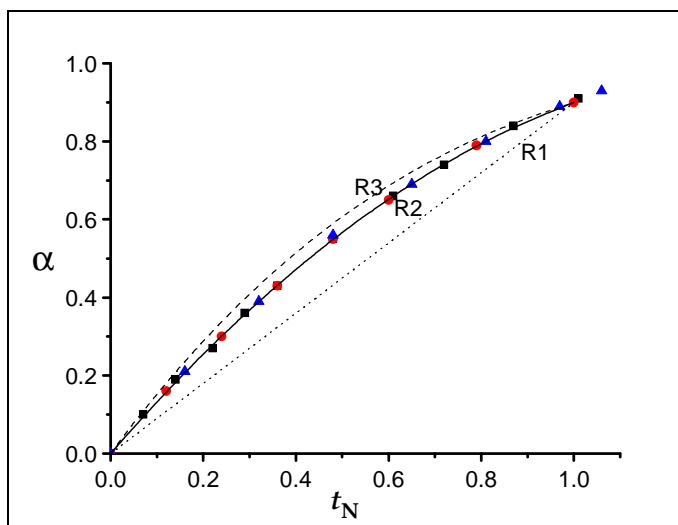
Када би кинетика адсорпције била одређена брзином интеракције између молекула никотина и адсорпционог центра, брзина адсорпције би зависила од концентрације никотина, тј. зависност $-\ln(1-\alpha)$ у функцији времена би била линеарна. Изотермна зависност $-\ln(1-\alpha)=f(t)$ на различитим температурама је приказана на слици 28.



Слика 28. Изотермна зависност $-\ln(1-\alpha)$ у функцији времена адсорпције на 298 К (■), 311 К (●) и 322 К (▼)

Са слике 28 се види да је зависност $-\ln(1-\alpha)$ у функцији времена линеарна само у ограниченом опсегу вредности функције $-\ln(1-\alpha)$ од 0 до 0.8, што одговара опсегу вредности α од 0 до 0.55 и у интервалу времена 0-20 min на 298 К, 0-12 min на 311 К и 0-9 min на 322 К. Пошто приказана зависност није линеарна у целој области времена, то значи да кинетика адсорпције никотина не може бити одређена брзином интеракције молекула никотина – адсорпциони центар зеолита.

Имајући у виду предходно добијене резултате и у циљу одређивања кинетичког модела адсорпције никотина на зеолиту примењена је метода уклапања у реакциони модел. Слика 29 показује изотермну зависност степена адсорпције од нормираног времена на свим испитиваним температурама, тј. екперименталне нормализоване конверзионе криве.



Слика 29. Моделне нормализоване конверзионе криве за моделе R1 (\cdots), R2 (—) R3(--) и експерименталне нормализоване конверзионе криве за изотермну кинетику адсорпције никотина на зеолиту на 298 K (■), 311 K (●) и 322 K (▲)

Експериментална нормализована конверзиона крива, тј. изотермна зависност степена адсорпције од нормираног времена је такође и идентична на свим испитиваним температурама по облику и то потврђује да се на свим испитиваним температурама адсорпција никотина на зеолиту дешава по једном истом кинетичком моделу.

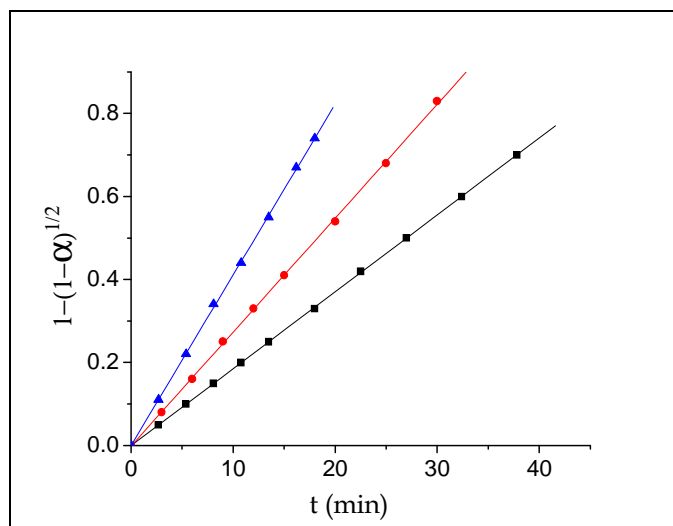
Применом методе уклапања у реакционе моделе, пронађене су суме квадрата одступања експерименталне нормализоване конверзионе криве од моделних нормализованих конверзионих кривих. Најмања сума квадрата одступања је добијена за модел R2. На слици 29 такође су приказане теоретске нормализоване конверзионе криве за кинетичке моделе R1, R2 и R3, које су најмање одступале од експерименталних нормализованих конверзионих кривих и експерименталне нормализоване конверзионе криве (обележене симболима на 298 K (■), 311 K (●) и 322 K (▲)).

Такође, слика 29 потврђује да се експериментални подаци најбоље слажу са теоретском конверзионом кривом за модел R2, док значајно одступају од конверзионих кривих за теоретске кинетичке моделе R1 и R3. Овај модел је карактеристичан за физичкохемијске процесе чија је кинетика одређена брзином дводимензионалног померања граничног слоја адсорпционе фазе у току процеса и може да се представи следећим изразом:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}] = k_M t \quad (194)$$

где је k_M константа брзине модела R2.

Ако једначина (194) описује изотермну кинетику адсорпције никотина на зеолиту, онда би зависност $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ од времена требала да буде линеарна. Зависност функције $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ од времена адсорпције на свим испитиваним температурама је приказана на слици 30.



Слика 30. Зависност функције $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ од времена адсорпције на 298 К (■), 311 К (●) и 322 К (▼)

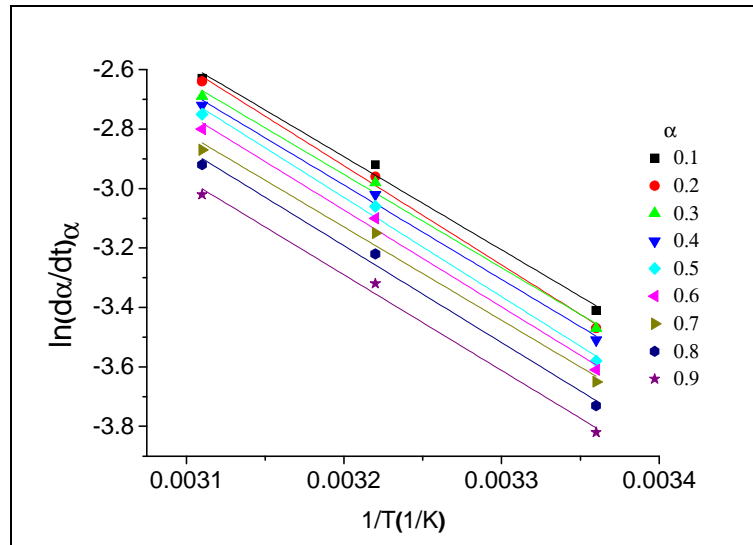
Зависност функције $[1-(1-\alpha)^{1/2}]$ од времена адсорпције је линеарна у целом интервалу вредности степена адсорпције на свим испитиваним температурама. То потврђује да је изабран тачан кинетички модел, који описује адсорпцију никотина на зеолиту USY. Промене константе брзине модела са температуром, одређене из нагиба правих (слика 30) су дате у табели 11.

Табела 11. Промене моделне константе брзине адсорпције никотина са температуром и кинетички параметри $E_{a,M}$ и $\ln A_M$

T (K)	$k_M \cdot 10^4$ (min ⁻¹)	R	Кинетички параметри
298	170 ± 1	0.9999	$E_{a,M}$ (kJ/mol) = 27 ± 2
311	280 ± 1	0.9999	
322	370 ± 1	0.9999	$\ln A_M$ (min ⁻¹) = 7.3 ± 0.5

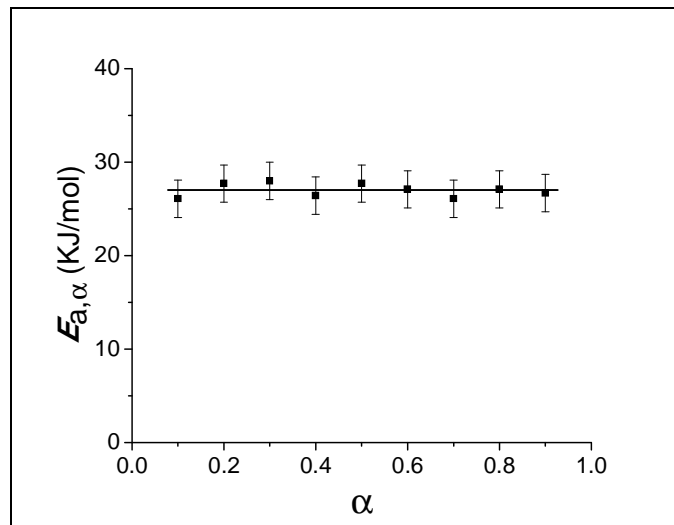
Како је пораст моделне константе брзине адсорпције никотина са температуром експоненцијалан, кинетички параметри адсорпције никотина $E_{a,M}$ and $\ln A_M$ су одређени применом *Arrhenius*-ове једначине.

Да би се утврдило да ли је процес адсорпције никотина на зеолиту USY кинетички сложен, у складу са радом *Vyazovkina* [93], примењена је диференцијална изоконверзиона метода. Зависност $\ln(d\alpha/dt)_\alpha = f(1/T)$ при различитим степенима адсорпције никотина је представљена на слици 31.



Слика 31. Зависност функције $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ од $(1/T)$ за различите степене адсорпције никотина

Као што се може видети са слике 31, зависност $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ од инверзне температуре $(1/T)$ при свим испитиваним степенима адсорпције никотина је линеарна. Из нагиба и одсечака ових правих, добијене су вредности кинетичких параметара $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ за све степене адсорпције никотина. Добијена зависност енергије активације при одређеним степенима адсорпције никотина $E_{a,\alpha}$ од α је приказана на слици 32.



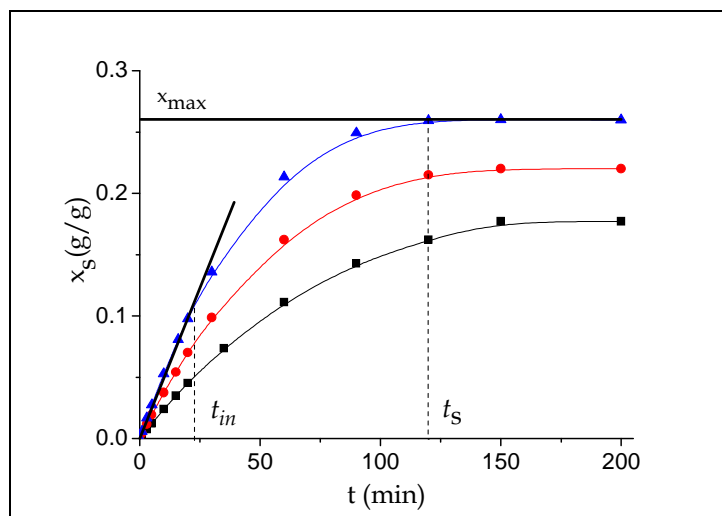
Слика 32. Зависност $E_{a,\alpha}$ од степена адсорпције никотина

Са слике 32 се може видети да је вредност активационе енергије практично независна од степена адсорпције никотина из чега се може закључити да је адсорпција никотина на USY зеолиту кинетички елементарни процес.

4.1.3. Кинетика изотермне адсорпције никотина из воденог раствора на таложном SiO₂

Специфични адсорпциони капацитет таложног SiO₂ према никотину на 296 K, 305 K и 313 K (± 0.5 K) у функцији времена адсорпције је одређиван „batch“ методом.

Изотермна зависност специфичног адсорпционог капацитета таложног SiO₂ према никотину од времена адсорпције, тј. кинетичке криве добијене на различитим температурама су приказане на слици 33.



Слика 33. Изотермна зависност специфичног адсорпционог капацитета таложног SiO_2 од времена адсорпције никотина на 296 К (■), 305 К (●) и 313 К (▼)

На кинетичким кривама се уочавају три карактеристична облика промене специфичног адсорпционог капацитета од времена адсорпције: линеарна, превој и плато. Вредности параметара облика период линеарности t_{in} и сатурационо време t_s на различитим температурама су приказане у табели 12.

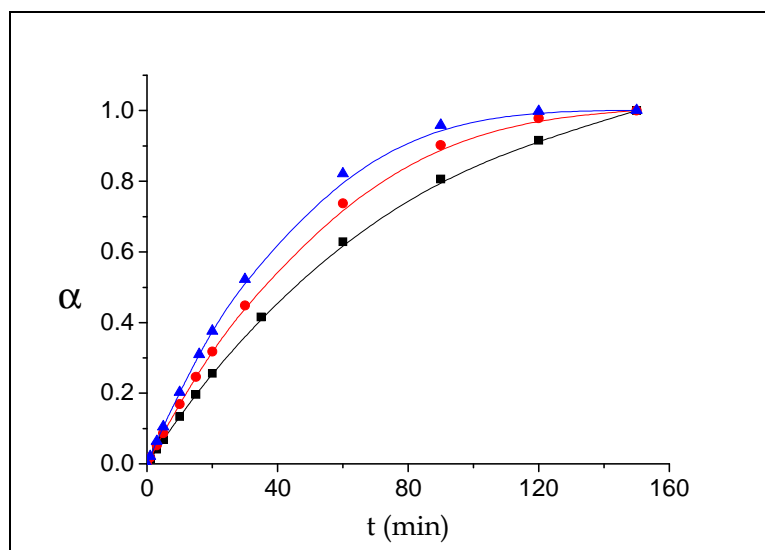
Табела 12. Промене параметара облика кинетичких кривих адсорпције никотина на таложном SiO_2 и максималног специфичног адсорпционог капацитета SiO_2 са температуром

T (K)	$t_{in}(\text{min})$	$t_s (\text{min})$	$x_{max} (\text{g/g})$
296	36 ± 2	150 ± 4	0.18 ± 0.05
305	32 ± 2	136 ± 4	0.22 ± 0.05
313	30 ± 1	120 ± 4	0.26 ± 0.05

На основу резултата датих у табели 12, уочава се да вредности t_{in} и t_s опадају са порастом температуре адсорпционог система, док вредност x_{max}

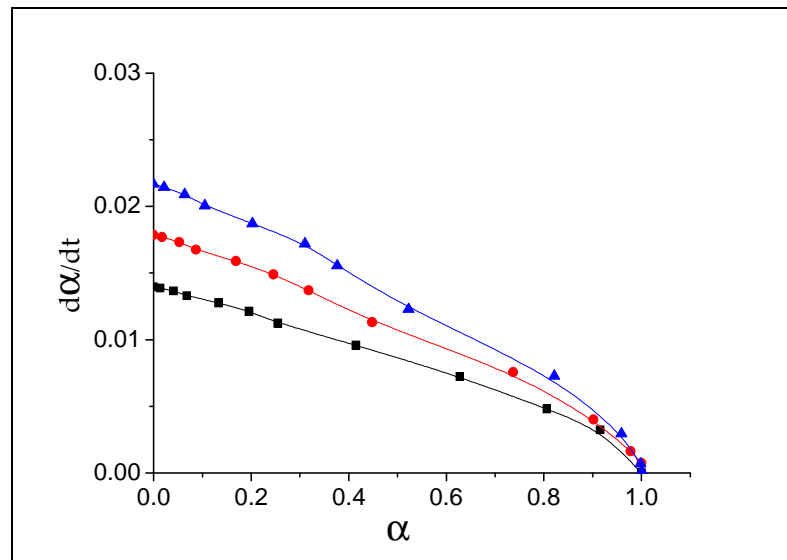
расте. Имајући у виду облик адсорпционе кинетичке криве, пораст x_{max} са порастом температуре може да се претпостави да је тип адсорпције никотина на таложном SiO_2 активирана адсорпција.

На слици 34 приказана је зависност степена адсорпције никотина из воденог раствора на таложном SiO_2 од времена адсорпције.



Слика 34. Изотермна зависност степена адсорпције никотина из воденог раствора на таложном SiO_2 од времена адсорпције на 296 K (■), 305 K (●) и 313 K (▼)

У циљу непосредног одређивања кинетичких параметара адсорпције никотина на SiO_2 примењен је метода стационарне тачке. Зависност брзине адсорпције од степена адсорпције, тј. $d\alpha/dt=f(\alpha)$ при различитим температурама је представљена на слици 35.



Слика 35. Зависност брзине адсорпције никотина у функцији степена адсорпције на 296 К (■), 305 К (●) и 313 К (▼)

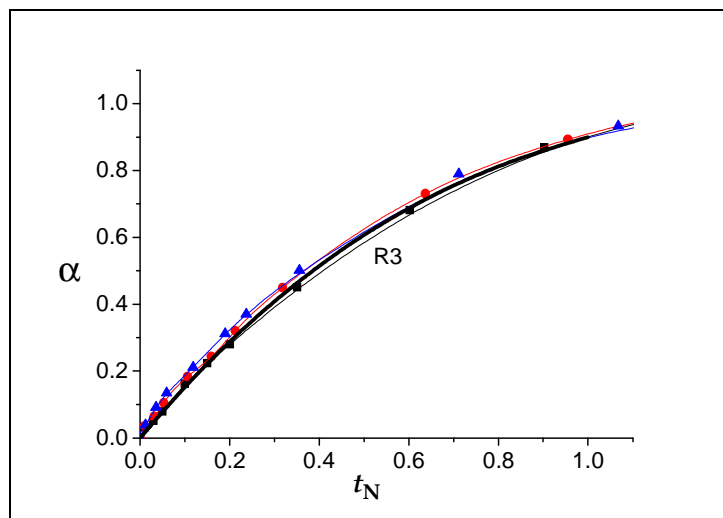
Брзина адсорпције опада са временом, при чему је максимална вредност брзине адсорпције постигнута при вредности степена адсорпције $\alpha=0$ при свим испитиваним температурама. Модел реакције по коме се дешава адсорпција никотина из воденог раствора на таложном SiO_2 , припада групи модела у класи успоравајућих реакција [94], јер је брзина адсорпције никотина максимална на почетку.

Максималне брзине адсорпције на различитим температурама, дате су у табели 12. Вредности кинетичких параметара адсорпције никотина на SiO_2 , $E_{a,s}$ и $\ln A_s$, су одређени применом *Arrhenius*-ове једначине и дати у табели 13.

Табела 13. Промена максималне брзине адсорпције са температуром и кинетички параметри енергија активације $E_{a,s}$ и $\ln A_s$

T (К)	v_{max} (min^{-1})	Кинетички параметри
296	0.0140	$E_{a,s}$ (kJ/mol) = 19.9 ± 0.4
305	0.0179	$\ln [Af(\alpha)]$ (min^{-1}) = 3.8 ± 0.2
313	0.0217	$R = 0.9992$

У циљу одређивања кинетичког модела адсорпције никотина на SiO_2 такође је примењена метода уклапања у реакционе моделе. Слика 36 показује изотермну зависност степена адсорпције од нормираног времена, тј. експерименталне нормализоване конверзионе криве на испитиваним температурама.



Слика 36. Зависност α у функцији t_N (експериментална нормализована конверзиона крива) на 296 К (■), 305 К (●) и 313 К (▼) и моделна нормализована конверзиона крива за теоретски кинетички модел R3 (—)

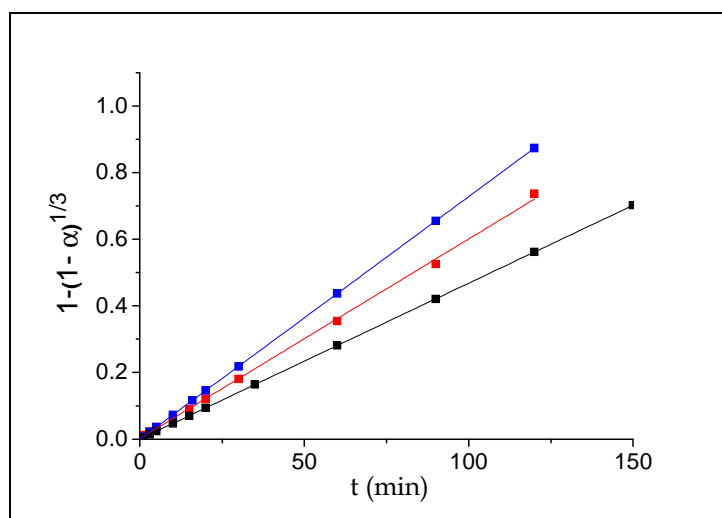
Применом методе уклапања у реакционе моделе, пронађене су суме квадрата одступања експерименталне нормализоване конверзионе криве од моделних нормализованих конверзионих кривих. Утврђено је да је најмања

сума квадрата одступања експерименталне нормализоване конверзионе криве од моделних нормализованих конверзионих кривих добијена за модел R3. На слици 36 је такође приказана моделна нормализована конверзиона крива за теоретски кинетички модел R3 пуном линијом.

На основу тога може се тврдити да се кинетика адсорпције никотина на таложном SiO₂ на свим испитиваним температурама одређена брзином смањења запремине граничне фазе интеракције, који може да се представи следећом једначином:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k_M t \quad (195)$$

где је k_M константа брзине модела. У случају да једначина (195) описује изотермну кинетику адсорпције никотина на таложном SiO₂, онда зависност $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ од времена би требала да буде линеарна (слика 37).



Слика 37. Зависност функције $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ од времена адсорпције никотина на 296 K (■), 305 K (●) и 313 K (▼)

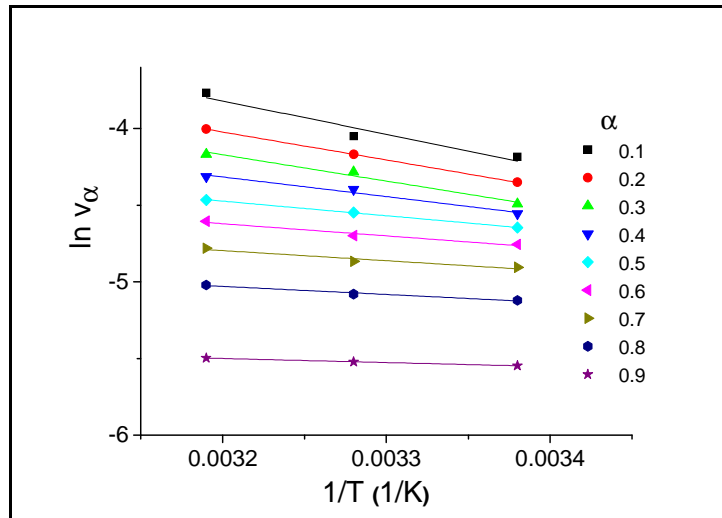
Зависност функције $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ од времена адсорпције је права у целом интервалу вредности степена адсорпције на свим испитиваним температурама. То потврђује да је изабран коректан кинетички модел, који описује адсорпцију никотина на таложном SiO₂. Промена константе брзине модела са температуром је дата у табели 14.

Табела 14. Промене моделне константе брзине адсорпције никотина са температуром и кинетички параметри $E_{a,M}$ и $\ln A_M$

T (K)	$k_M \cdot 10^{-3}(\text{min}^{-1})$	R	Кинетички параметри
296	4.68 ± 0.02	0.999	$E_{a,M}$ (kJ/mol) = 20.0 ± 0.3
305	5.99 ± 0.06	0.999	$\ln A_M$ (min ⁻¹) = 2.8 ± 0.1
313	7.28 ± 0.02	0.9991	$R = 0.9994$

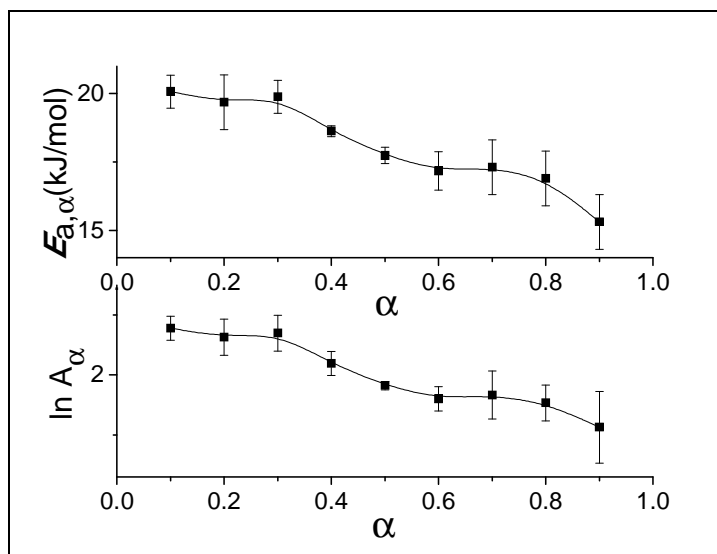
Са порастом температуре расте вредност моделне константе брзине реакције. Пошто је пораст моделне константе брзине адсорпције никотина са температуром експоненцијалан, кинетички параметри адсорпције никотина $E_{a,M}$ and $\ln A_M$ су одређени применом *Arrhenius*-ове једначине. Вредности кинетичких параметара за адсорпцију никотина на SiO₂ добијени применом методе стационарне су у сагласности са кинетичким параметрима добијеним методом уклапања у реакционе моделе.

Да би се утврдило да ли је процес адсорпције никотина на таложни SiO₂ кинетички сложен, примењена је *Friedman*-ова изоконверзиона метода да се одреди зависност кинетичких параметара од степена адсорпције. Зависност $\ln(d\alpha/dt)_\alpha = f(1/T)$ при различитим степенима адсорпције никотина је представљена на слици 38.



Слика 38. Зависност $\ln(d\alpha/dt)_\alpha = f(1/T)$ при различитим степенима адсорпције никотина

Као што се може видети са слике 38, постоји линеарна веза између $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ и инверзне температуре ($1/T$) за све степене адсорпције никотина. Вредности кинетичких параметара $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ за све степене адсорпције никотина добијене су из нагиба и одсечака ових правих. Добијена зависност кинетичких параметара енергије активације $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ при одређеним степенима адсорпције никотина од α је приказана на слици 39.



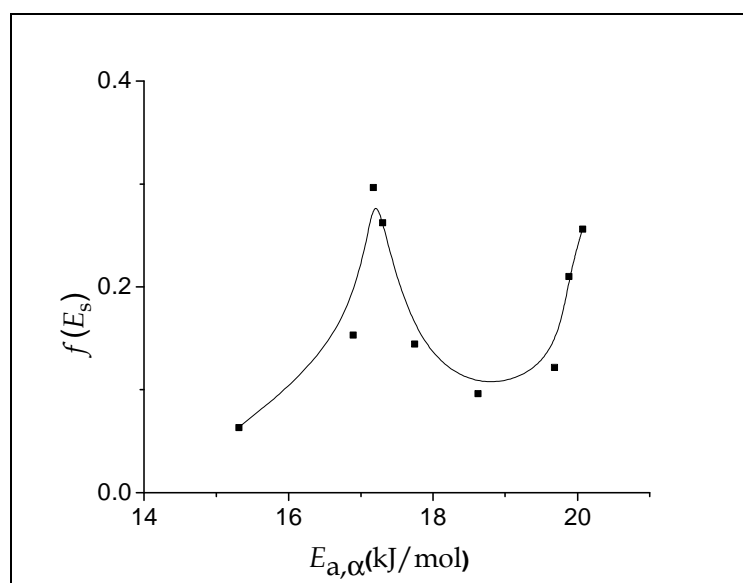
Слика 39. Зависност $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_{\alpha}$ од степена адсорпције никотина

Са слике 39 се види да енергија активације опада са степеном адсорпције никотина од вредности 20 kJ/mol до 15 kJ/mol, док $\ln A_{\alpha}$ такође опада од вредности 3 до 1. На основу тога се може закључити да је гранична фаза SiO_2 - спољни медијум енергетски хетерогена, тј. на SiO_2 постоје адсорпциони центри са различитом енергијом активације и расподелом енергије активације.

Вредности кинетичких параметара, које су добијене применом методе стационарне тачке, као и моделне вредности кинетичких параметара су у сагласности са вредностима $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_{\alpha}$ које су израчунате помоћу изоконверзионе методе у области нижих вредности степена адсорпције никотина, тј. $\alpha \leq 0.3$. Утврђено је да је промена предекспоненцијалног фактора испитиваног процеса адсорпције у функционалној вези са променом активационе енергије, што значи да постоји *компензациони ефекат* [95], који је описан изразом:

$$\ln A_{\alpha} = -4.61 + 0.37E_{a,\alpha} \quad (196)$$

Са циљем да се прецизно дефинише енергетска хетерогеност граничне фазе, примењена је *Muira* метода и одређен је облик функције густине вероватноће расподеле енергије активације. Функција густине расподеле енергије активације $f(E_s)$ је дата на слици 40.



Слика 40. Функција густине расподеле енергије активације $f(E_s)$ за адсорпцију никотина на таложни SiO_2

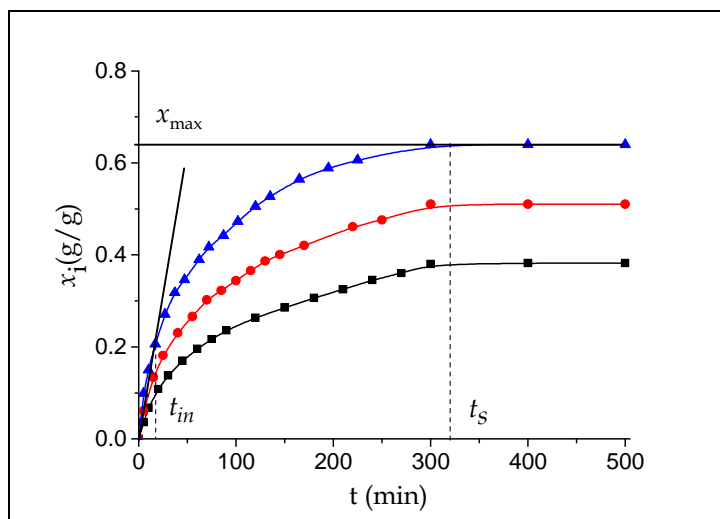
Са слике 40 се види да се на функцији густине расподеле енергије активације за адсорпцију никотина на таложни SiO_2 уочава симетричан пик на $E_{a,\alpha} = 17.2 \text{ kJ/mol}$, који одговара највероватнијој енергији активације. Ова вредност је нешто нижа од вредности енергије активације од 20 kJ/mol , која је добијена из моделних константи брзине реакције и применом методе стационарне тачке 19.9 kJ/mol (табеле 13 и 14).

Добијена зависност енергије активације од степена адсорпције никотина је последица специфичне расподеле енергије активације. Облик функције густине расподеле енергије активације је такав, да постоји узак интервал расподеле енергија активације са добро дефинисаном највероватнијом енергијом активације. С обзиром на то, да се вредност моделне енергије активације се налази у том интервалу расподеле енергија активације и да је блиска највероватнијој вредности, кинетику адсорпције никотина могуће је описати моделом R3.

Може се претпоставити да се молекула никотина адсорбује водоничном везом на површину таложног SiO_2 , при чему се она формира између хидроксилне силанол групе на SiO_2 и азотовог атома у молекулу никотина.

4.1.4. Кинетика изотермне апсорпције никотина у хидрогел полиакрилне киселине

Изотермне кинетичке криве апсорпције никотина у хидрогел РАА на различитим температурама приказане су на слици 41.



Слика 41. Изотермна зависност специфичног апсорпционог капацитета од времена апсорпције никотина из воденог раствора у хидрогел РАА на температурама 294 К (■), 305 К (●) и 314 К (▼)

На кинетичким кривама на свим температурама се уочавају три облика промене адсорпционог капацитета са временом: линеарни, превој и плато. Вредности параметара облика адсорпционе кинетичке криве t_{in} и t_s на различитим температурама су приказани у табели 15.

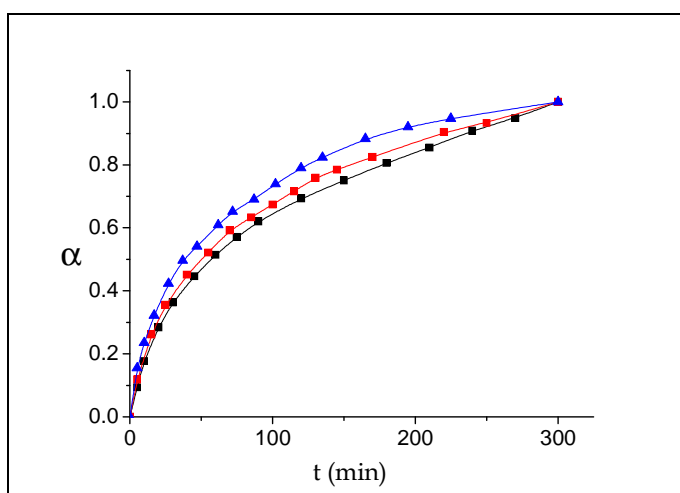
Табела 15. Промене параметара облика кинетичких кривих апсорпције никотина у хидрогел РАА и максималног специфичног адсорпционог капацитета хидрогела РАА са температуром

T (K)	t_{in} (min)	t_s (min)	x_{max} (g/g)
294	30 ± 2	370 ± 4	0.38 ± 0.05
305	24 ± 2	345 ± 4	0.51 ± 0.05
314	15 ± 1	320 ± 4	0.64 ± 0.05

На основу резултата датих у табели 15, уочава се да се интервал концентрације у коме апсорпциони капацитет нелинеарно расте са порастом концентрације скраћује са порастом температуре, као и време потребно да се

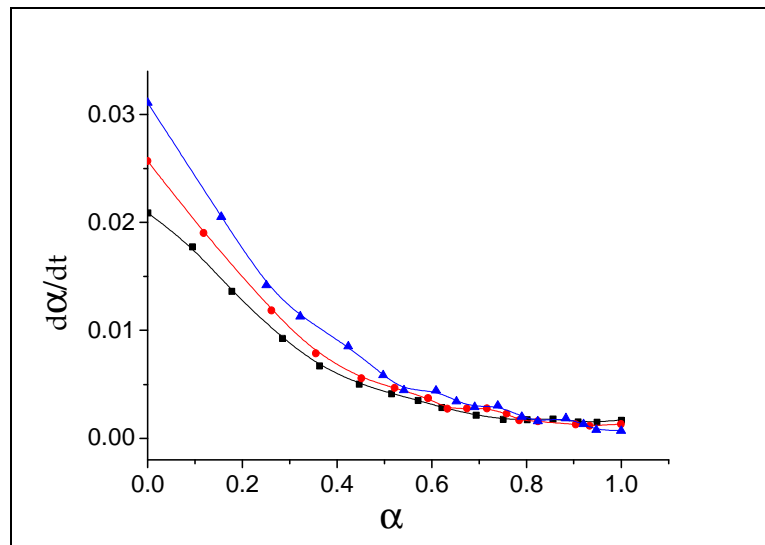
постигне максимални специфични адсорпциони капацитет. Максимална количина апсорбованог никотина расте са порастом температуре, што указује на тип адсорпције, тј. активирану адсорпцију.

На слици 42 приказана је зависност степена апсорпције никотина из воденог раствора у хидрогел РАА од времена апсорпције.



Слика 42. Изотермна зависност степена апсорпције од времена апсорпције никотина из воденог раствора у хидрогел РАА на 294 К (■), 305 К (●) и 314 К (▼)

У циљу прелиминарног одређивања кинетичког модела одређена је зависност брзине апсорпције никотина из воденог раствора у хидрогел РАА на испитиваним температурама од степена апсорпције. Зависност брзине апсорпције од степена апсорпције, тј. $d\alpha/dt=f(\alpha)$ при различитим температурама је представљена на слици 43.



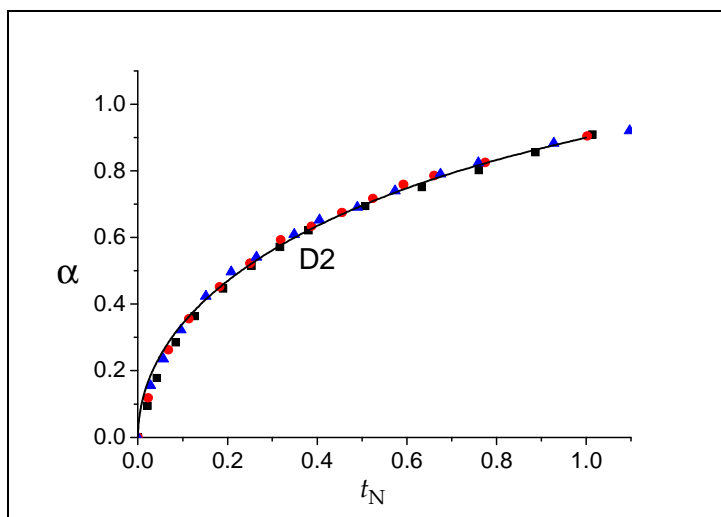
Слика 43. Зависност брзине апсорпције никотина у хидрогел РАА у функцији степена апсорпције на температурама 294 К (■), 305 К (●) и 314 К (▼)

Види се да брзина апсорпције никотина у хидрогел РАА опада са степеном апсорпције. То индицира да модел реакције по коме се дешава апсорпција никотина из воденог раствора у хидрогел РАА, припада групи успоравајућих модела, јер је брзина процеса максимална на почетку процеса.

Да би се одредио кинетички модел апсорпције никотина, примењена је метода уклапања у реакционе моделе. Одређене су вредности суме квадрата одступања експерименталне нормализоване криве од моделних нормализованих кривих за различите моделе. Најмања сума квадрата одступања експерименталне нормализоване криве од моделне нормализоване криве је добијена за модел дводимензионалне дифузије, па може да се тврди да кинетика апсорпције никотина у хидрогел РАА на свим испитиваним температурама може најбоље да се опише следећом једначином:

$$[(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha] = k_M t \quad (197)$$

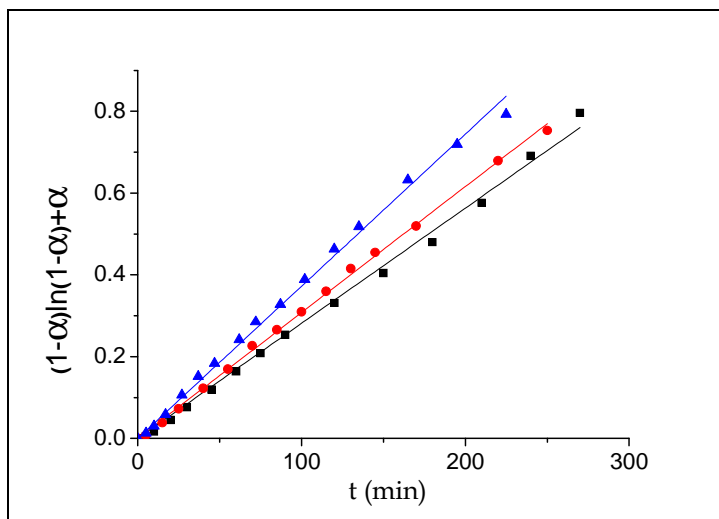
где је k_M константа брзине модела. Овај модел је карактеристичан за физичкохемијске процесе чија је кинетика одређена брзином дводимензионалне дифузије молекула. На слици 44 су приказане моделна нормализована конверзиона крива за теоретски кинетички модел D2 пуном линијом и експерименталне нормализоване конверзионе криве (обележене симболима (■) на 294 K, (●) 305 K и (▲) 314 K).



Слика 44. Моделна нормализована конверзиона крива за теоретски кинетички модел D2 (—) и експерименталне нормализоване конверзионе криве за изотермну кинетику апсорпције никотина у хидрогел PAA на 294 K (■), 305 K (●) и 314 K (▼)

Са слике се уочава да се експериментални подаци слажу са нормализованом конверзионом кривом за модел D2. У случају да је кинетика апсорпције никотина у хидрогел PAA одређена брзином дводимензионалне дифузије молекула никотина ка активном центру хидрогела PAA, зависност $(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$ у функцији времена t би била права линија. Слика 45

представља изотермну зависност $(1-\alpha) \ln(1-\alpha)+\alpha$ у функцији времена t на различитим температурама.



Слика 45. Изотермна зависност $(1-\alpha) \ln(1-\alpha)+\alpha$ од времена апсорпције никотина из воденог раствора у хидрогел РАА на температурама 294 К (■), 305 К (●) и 314 К (▼)

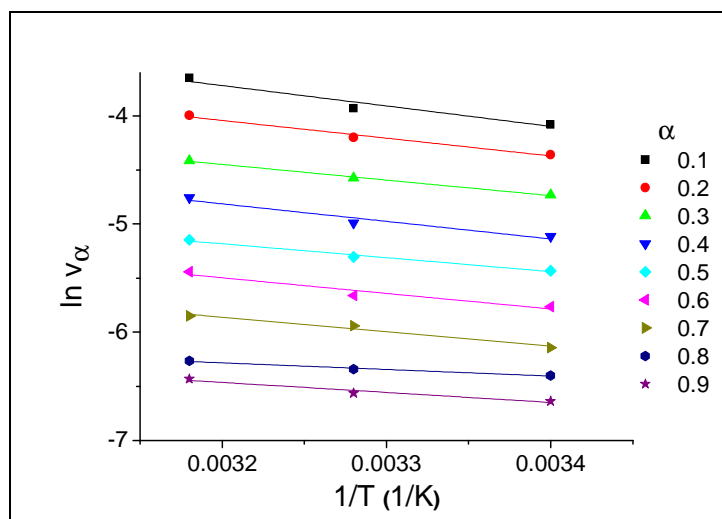
У целој области степена апсорпције на свим испитиваним температурама, зависност $(1-\alpha) \ln(1-\alpha)+\alpha$ од времена апсорпције је линеарна. То потврђује да је кинетика процеса апсорпције никотина у хидрогел РАА одређена брзином дводимензионалне дифузије и може се моделовати кинетичким моделом D2. Промене моделне константе брзине апсорпције k_m са температуром су дате у табели 16.

Табела 16. Промене моделне константе брзине апсорпције никотина са температуром и кинетички параметри $E_{a,m}$ и $\ln A_m$

T (К)	$k_M \cdot 10^{-3}$ (min $^{-1}$)	R	Кинетички параметри
294	2.82 ± 0.03	0.998	$E_{a,m}$ (kJ/mol) = 10 ± 3
305	3.08 ± 0.02	0.9995	$\ln A_m$ (min $^{-1}$) = -1.7 ± 0.7
314	3.72 ± 0.04	0.998	$R = 0.992$

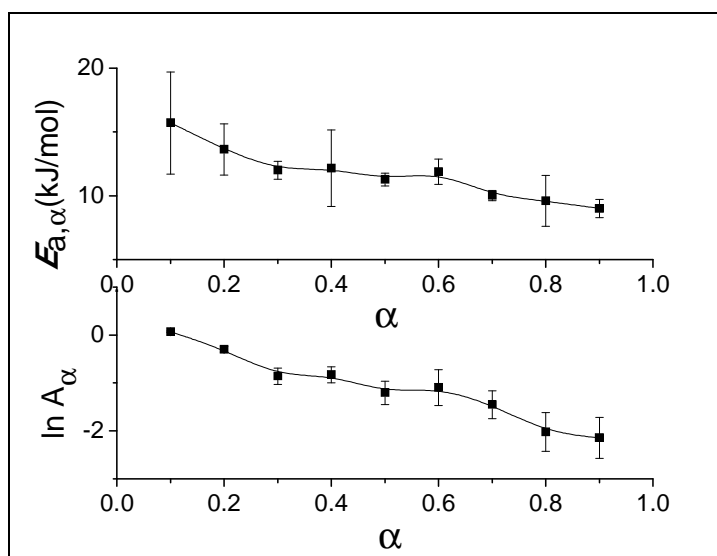
Из резултата који су представљени у табели 16, може се уочити да вредности константе брзине апсорпције никотина расту са порастом температуре. Кинетички параметри за овај модел у табели 16 су одређени применом *Arrhenius*-ове једначине.

У циљу утврђивања кинетичке сложености процеса апсорпције никотина у хидрогел РАА одређена је зависност $\ln v_\alpha$ од $1/T$ при различитим степенима апсорпције никотина и представљена је на слици 46.



Слика 46. Зависност $\ln v_\alpha$ у функцији $1/T$ за апсорпцију никотина у хидрогел РАА на температурама 294 К (■), 305 К (●) и 314 К (▼)

Као што се може видети са слике 46, постоји линеарна зависност између $\ln v_\alpha$ и инверзне температуре ($1/T$) за све степене апсорпције никотина. Из нагиба и одсечака ових правих линија, добијене су вредности кинетичких параметара $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ за све степене апсорпције никотина. Добијена зависност енергије активације при одређеним степенима апсорпције никотина $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ од α је приказана на слици 47.



Слика 47. Зависност $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ од степена апсорпције никотина

Са слике 47 се види да енергија активације опада са порастом степена апсорпције никотина од вредности 16 kJ/mol до 9 kJ/mol, док се $\ln A_\alpha$ мења од 0 до -2. На основу тога се може закључити да је гранична фаза хидрогел - спољни медијум енергетски хетерогена, тј. на хидрогелу постоје активни центри са различитом енергијом активације и расподелом енергије активације.

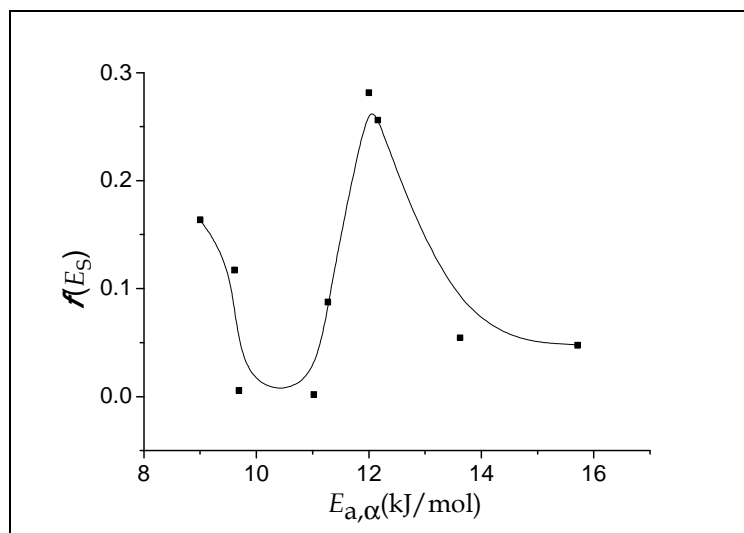
Вредности моделних кинетичких параметара, су у доброј сагласности са вредностима $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ које су израчунате помоћу изоконверзионе методе

у области већих вредности степена апсорпције никотина. Утврђено је да да постоји *компензациони ефекат* [96] тј. да је промена предекспоненцијалног фактора испитиваног процеса апсорпције никотина у функционалној вези са променом активационе енергије, по формули:

$$\ln A_{\alpha} = -5.38 + 0.36E_{a,\alpha} \quad (198)$$

На основу утврђене промене активационе енергије при различитим степенима апсорпције никотина и појаве компензационог ефекта може се закључити да апсорпција никотина у хидрогел има сложен механизам и дешава се у више ступњева, што је карактеристично за реакције у кондензованим фазама.

Са циљем да се прецизно дефинише енергетска хетерогеност граничне фазе, примењена је *Muira* метода и одређен је облик функције густине вероватноће расподеле енергије активације. Функција густине расподеле енергије активације $f(E_s)$ је дата на слици 48.



Слика 48. Функција густине расподеле енергије активације $f(E_s)$ за апсорпцију никотина у хидрогел РАА

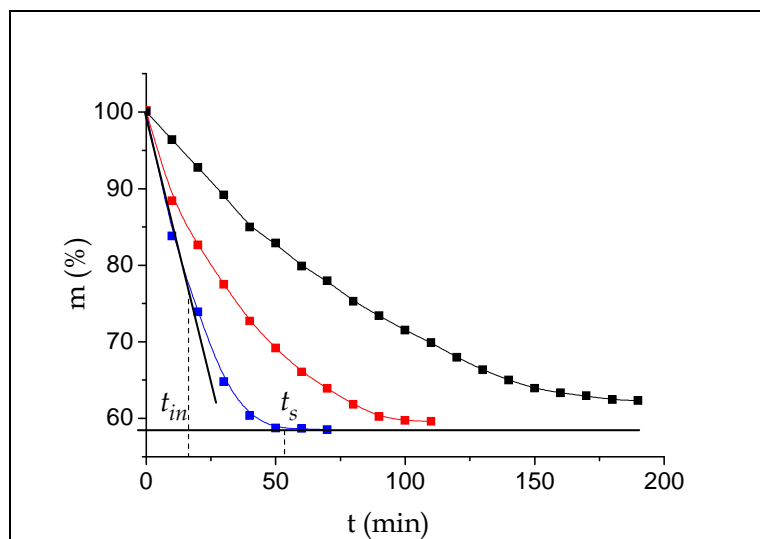
Са слике 48 се види да се на функцији густине расподеле енергије активације за апсорпцију никотина у хидрогел РАА уочава широки асиметричан пик са $E_{a,\alpha}=12.1$ kJ/mol, који одговара највероватнијој енергији активације. Ова вредност је у доброј сагласности са вредношћу енергије активације која је добијена из моделних константи брзине реакције, применом *Arrhenius*-ове једначине (табела 16), што потврђује изабрани модел.

На функцији густине расподеле енергије активације постоји узак интервал расподеле енергија активације, са добро дефинисаном највероватнијом енергијом активације. Вредност моделне енергије активације се налази у том интервалу расподеле енергија активације и блиска је највероватнијој вредности, па је кинетику адсорпције никотина могуће је описати утврђеним моделом.

4.2. Десорпција и ослобађање никотина са различитих адсорбената и хидрогела

4.2.1. Кинетика изотермне десорпције никотина са таложног SiO₂

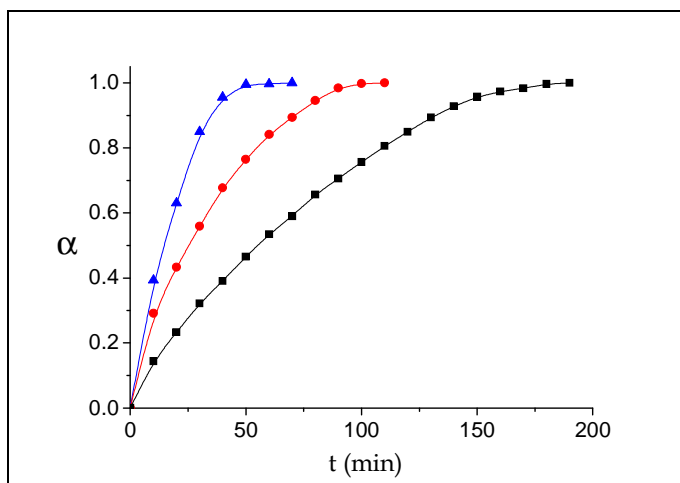
Кинетика изотермне десорпције је праћена на узорцима који су садржали (25 ± 1) mg SiO₂ са адсорбованим никотином на температурама 388 К, 403 К и 425 К. На слици 49 представљене су експерименталне кинетичке криве изотермне десорпције никотина са таложног SiO₂, тј. маса узорка у процентима у функцији времена.



Слика 49. Експерименталне кинетичке криве изотермне десорпције никотина са силицијум диоксида на 388 К (■), 403 К (●) и 425 К (▼)

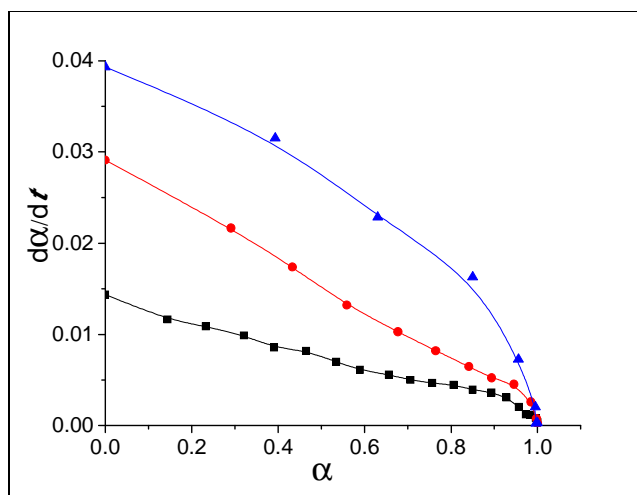
На кинетичким кривама на свим температурама могу да се уоче три карактеристична облика промене масе узорка SiO_2 са адсорбованим никотином са десорпционим временом, линеарна, нелинеарна и сатурациона област, тј. плато. Са порастом температуре десорпције долази до скраћења времена трајања линеарне области промене и скраћења времена постизања максималног пада масе узорка.

На основу добијених експерименталних кинетичких кривих, добијене су конверзионе криве изотермне десорпције никотина адсорбованог на SiO_2 , које су приказане на слици 50.



Слика 50. Експерименталне конверзионе криве изотермне десорпције никотина са силицијум диоксида на 388 К (■), 403 К (●) и 425 К (▼)

У циљу одређивања кинетичких параметара десорпције никотина са SiO_2 примењен је модел стационарне тачке. Промене брзине десорпције никотина са степеном десорпције на различитим температурама су дате на слици 51.



Слика 51. Изотермне зависности брзине десорпције никотина са силицијум диоксида од степена десорпције на 388 К (■), 403 К (●) и 425 К (▼)

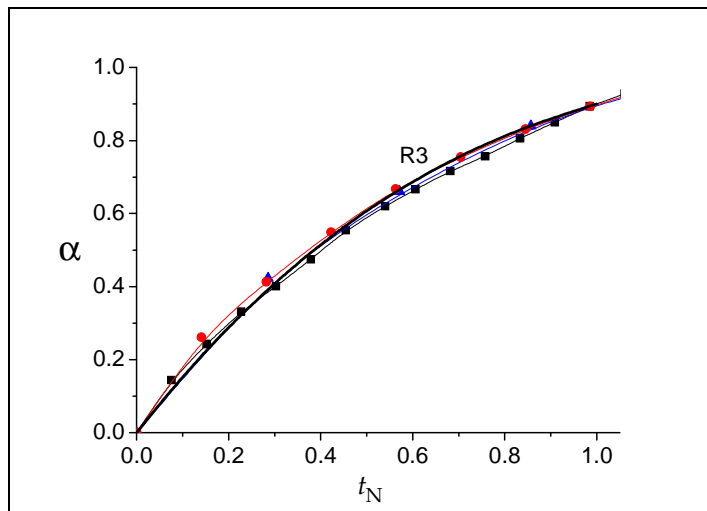
Са слике 51 се види да се максимална вредност брзине десорпције постиже при вредности степена десорпције $\alpha=0$ при свим испитиваним температурама и да брзина десорпције опада са порастом степена десорпције. На основу облика кривих зависности брзине десорпције од степена десорпције може закључити да је кинетика десорпције никотина са SiO_2 вероватно одређена брзином померања границе фаза [95]. Максималне брзине десорпције на различитим температурама, дате су у табели 17.

Вредности кинетичких параметара изотермне десорпције никотина са SiO_2 , $E_{a,s}$ и $\ln A_s$, су одређене применом *Arrhenius*-ове једначине и дате у табели 17.

Табела 17. Промена максималне брзине десорпције са температуром и кинетички параметри енергија активације $E_{a,s}$ и $\ln A_s$

T (K)	v_{max} (min^{-1})	Кинетички параметри
388	0.014	$E_{a,s}$ (kJ/mol) = 36.5 ± 7
403	0.028	$\ln A_s$ (min^{-1}) = 7.14 ± 1
425	0.039	$R = 0.98$

Да би се одредио кинетички модел изотермне кинетике десорпције, примењена је метода уклапања у реакционе моделе. Експериментална нормализована конверзиона крива изотермне десорпције никотина на свим испитиваним температурама је приказана на слици 52.

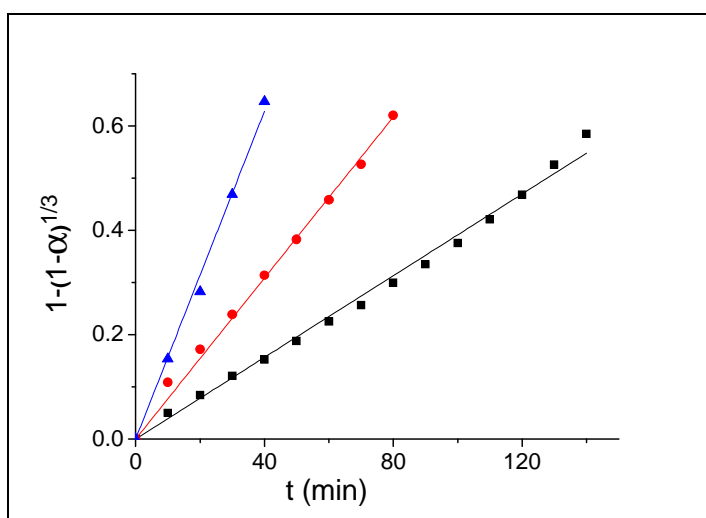


Слика 52. Експерименталне нормализоване конверзионе криве за изотермну десорпцију никотина са силицијум диоксида на 388 К (■), 403 К (●) и 425 К (▼) и моделна нормализована конверзиона крива за теоретски кинетички модел R3 (—)

Као што се види са слике 52, експерименталне нормализоване конверзионе криве на свим испитиваним температурама су истог облика, на основу чега се може претпоставити да се десорпција никотина на свим температурама дешава на исти начин, тј. да се дешава по истом кинетичком моделу. Применом методе уклапања у реакционе моделе, утврђено је да је најмања сума квадрата одступања експерименталне нормализоване конверзионе криве од моделних нормализованих конверзионих кривих добијена за модел R3, који је карактеристичан за реакције контролисане померањем границе фаза, тј. брзином смањења запремине граничне фазе и може се представити изразом:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k_M t \quad (199)$$

где је k_M констнта брзине десорпције никотина са SiO_2 . Зависност функције $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ од времена требало да буде линеарна у случају да добијени модел може да опише кинетику изотермне десорпције адсорбованог никотина на SiO_2 . Зависност функције $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ од времена на свим испитиваним температурама је приказана на слици 53.



Слика 53. Зависност $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ од десорпционог времена за изотермну десорпцију никотина са силицијум диоксида на 388 K (■), 403 K (●) и 425 K (▼)

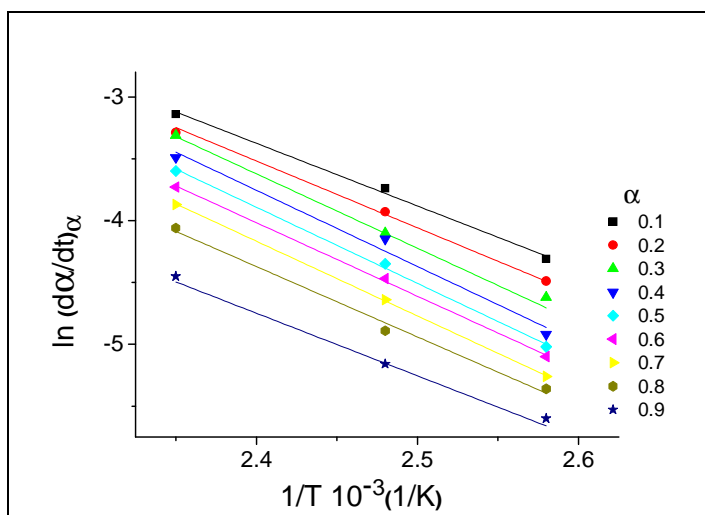
У целој области степена десорпције на свим испитиваним температурама, зависност функције $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ од десорпционог времена је линеарна, што потврђује претпостављени модел. То значи да је кинетика процеса десорпције никотина са SiO_2 одређена брзином померања границе фаза, која је условљена смањењем запремине. Промене моделне константе брзине десорпције k_M са температуром су дате у табели 18. Кинетички параметри у табели 18 су одређени применом *Arrhenius*-ове једначине.

Табела 18. Промене моделне константе брзине десорпције никотина са температуром и кинетички параметри $E_{a,M}$ и $\ln A_M$

T (К)	$k_M \cdot 10^{-3}$ (min^{-1})	R	Кинетички параметри
388	3.91 ± 0.05	0.998	$E_{a,M}$ (kJ/mol) = 50 ± 3
403	7.7 ± 0.1	0.999	$\ln A_M$ (min^{-1}) = 10.0 ± 0.9
425	15.7 ± 0.3	0.998	$R = 0.992$

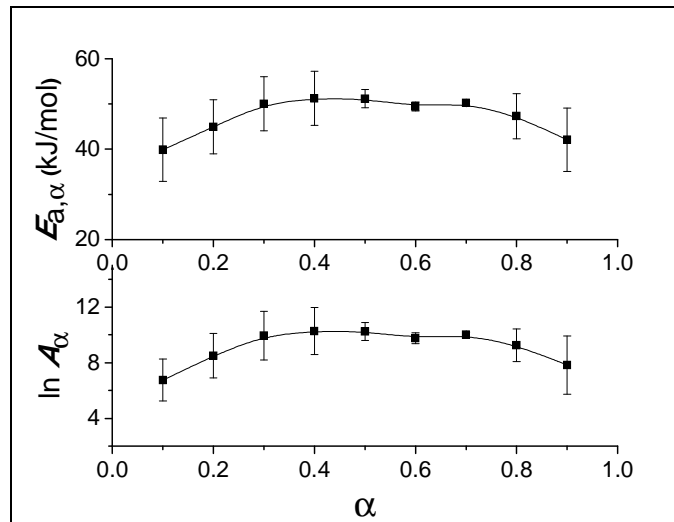
Како се вредности кинетичких параметара за десорпцију никотина са SiO_2 добијени применом методе стационарне тачке значајно разликују од кинетичких параметара добијених методом уклапања у реакционе моделе, то указује на кинетичку сложеност процеса.

Friedman-ова изоконверзиона метода је примењена у циљу испитивања кинетичке сложености процеса. Зависност функције $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ од $1/T$ за различите степене десорпције никотина је представљена на слици 54.



Слика 54. Зависност $\ln (d\alpha/dt)_\alpha$ од инверзне температуре десорпције за различите степене десорпције никотина са SiO_2

Вредности кинетичких параметара $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ су добијене из нагиба и одсечка линеарне зависности између $\ln (d\alpha/dt)_\alpha$ и инверзне температуре $1/T$ за све степене десорпције никотина. Добијене зависности енергије активације $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ од степена десорбованог никотина су приказане на слици 55.



Слика 55. Зависност кинетичких параметара $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ од степена десорпције никотина са SiO_2

Добијена зависност кинетичких параметара од степена десорпције указује да је процес десорпције никотина са SiO_2 кинетички сложен. На кривој зависности активационе енергије од степена десорпције уочавају се три облика промене енергије активације са порастом степена десорпције. У области $\alpha \leq 0.3$ са порастом степена десорпције долази до пораста вредности активационе енергије и $\ln A_\alpha$. У области $0.3 \leq \alpha \leq 0.7$, вредности активационе енергије и $\ln A_\alpha$ су независне од степена десорбованог никотина, док са порастом степена десорпције у области $\alpha \geq 0.7$ долази до смањења вредности $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$.

Вредности кинетичких параметара које су одређене применом методе стационарне тачке су у доброј сагласности са вредностима $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ које су израчунате помоћу изоконверзионе методе у области ниских вредности степена десорпције никотина, док вредности кинетичких параметара модела су у сагласности са вредностима $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ у области $0.3 \leq \alpha \leq 0.7$.

Пронађено је присуство компензационог ефекта, који је описан изразом:

$$\ln A_\alpha = -4.76 + 0.29E_{a,\alpha} \quad (200)$$

На основу утврђене промене активационе енергије при различитим степенима десорпције никотина и појаве компензационог ефекта може се закључити да десорпција никотина са таложног SiO_2 има сложени механизам и дешава се у више ступњева, што је типично за реакције у кондензованим фазама. Вредност нагиба линеарне зависности између предекспоненцијалног фактора и енергије активације за изотермну десорпцију никотина са таложног SiO_2 је нижа од вредности нагиба линеарне зависности (198) за изотермну адсорпцију никотина на таложном SiO_2 .

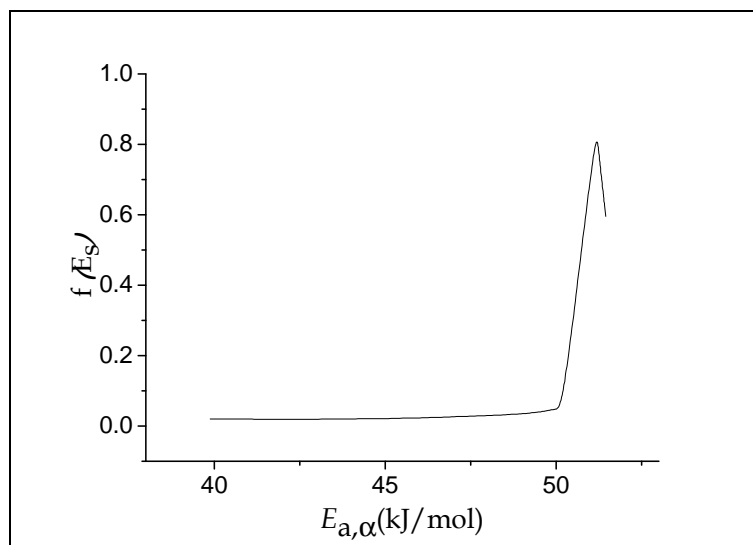
На основу утврђене промене вредности активационе енергије при различитим степенима десорпције никотина за испитивани процес изотермне десорпције никотина са таложног SiO_2 , може да се закључи да је сложена природа кинетике десорпције последица постојања два паралелна и независна ступња са различитим вредностима кинетичких параметара са вишом ($E_{a,\alpha} = 50 \text{ kJ/mol}$) и нижом ($E_{a,\alpha} = 36 \text{ kJ/mol}$) енергијом активације.

Пораст вредности активационе енергије и $\ln A_\alpha$ у области $\alpha \leq 0.3$ је последица пораста парцијалног доприноса десорпционог процеса са вишом

енергијом активације са порастом степена десорпције никотина. У области степена десорпције $0.3 \leq \alpha \leq 0.7$, кинетички параметри $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ су независни од степена десорпције, што се манифестује као појава платоа и највероватније је последица тога, што је кинетика десорпције практично потпуно одређена кинетиком једноступеног процеса десорпције са вишом вредности енергије активације. Опадање вредности $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ у области $\alpha \geq 0.7$ је повезано са растом доприноса десорпционог процеса са нижом енергијом активације.

Зато што је енергија активације, у првој апроксимацији, пропорционална топлоти десорпције никотина са таложног SiO_2 , може да се претпостави да постоје два различита начина везивања молекула никотина на активне центре SiO_2 (један са вишом и један са нижом топлотом адсорпције Q_{ads}). Високе вредности топлоте адсорпције и енергије активације су вероватно последица постојања водоничне везе између водоника из $-\text{OH}$ група на површини силицијум диоксида и N-атома из пиридинског прстена молекула никотина [57], док су ниже вредности топлоте адсорпције и енергије активације пропорционалне топлоти испаравања никотина [97].

Са циљем да се прецизно дефинише енергетска хетерогеност граничне фазе SiO_2 са везаним никотином/раствор никотина, одређен је облик функције расподеле густине вероватноће енергије активације (Слика 56).



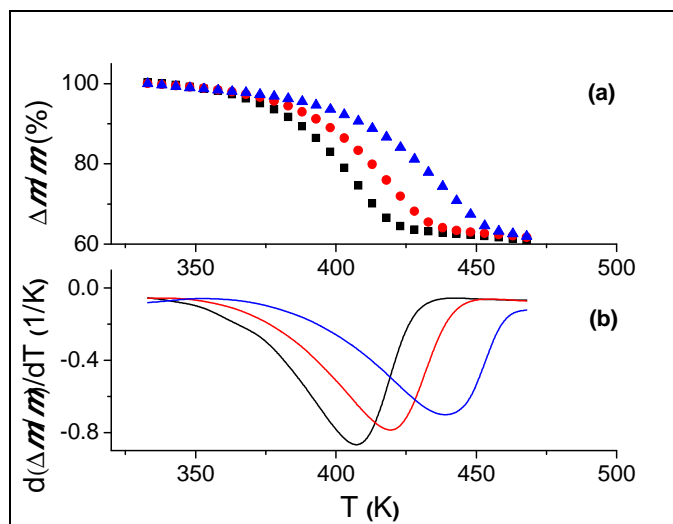
Слика 56. Функција расподеле густине вероватноће енергије активације $f(E_s)$ за десорпцију никотина са таложног SiO_2

На функцији расподеле густина вероватноће енергије активације за десорпцију никотина са таложног SiO_2 уочава се карактеристичан оштар максимум при $E_{a,\alpha} = 51 \text{ kJ/mol}$, који је јасан и добро дефинисан. Утврђена вредност највероватније активационе енергије је у доброј сагласности са моделном енергијом активације, што потврђује претпостављени модел.

4.2.2. Кинетика неизотермне десорпције никотина са таложног SiO_2

TG и DTG криве десорпције никотина са SiO_2 , добијене при различитим брзинама загревања узорка од 5, 10 и 20 K/min представљене су на слици 57. Узорци су садржали $(20 \pm 1) \text{ mg SiO}_2$ са адсорбованим никотином, при чему је удео адсорбованог никотина био 50 % масе узорка. Сви експерименти су изведени у температурском интервалу од амбијенталне температуре до 473 K. Смањење масе узорка SiO_2 са адсорбованим никотином

у процентима је дато изразом $\Delta m/m$, где је m почетна маса узорка, а Δm разлика почетне и тренутне масе.



Слика 57. TG (a) и DTG (b) криве добијене за неизотермну десорпцију никотина са SiO₂ при брзинама загревања 5 K/min (■), 10 K/min (●) и 20 K/min (▼)

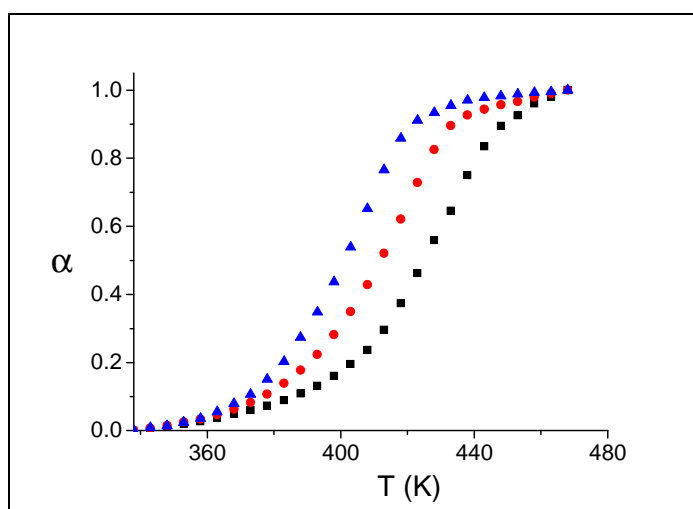
Као што се види са слике 57 (a) термогравиметријске криве имају асиметричан облик. Са DTG кривих одређени су параметри облика: максималан степен десорпције α_{\max} , $\Delta T = T_f - T_i$, параметар $a = T_p - T_i$ и параметар $b = T_f - T_p$, где је T_p температура максимума, T_f и T_i су крајња и почетна температура на полуширини DTG криве. Вредности добијених параметара су дате у табели 19.

Табела 19. Подаци са TG и DTG криве и израчунати параметри за неизотермну десорпцију никотина при различитим брзинама загревања

β (K/min)	T_i (K)	T_f (K)	ΔT (K)	a (K)	b (K)
5	384.5	419.9	35.4	22.9	11.6
10	394.5	433.0	38.5	25.1	13.4
20	412.8	453.2	40.4	25.9	14.5

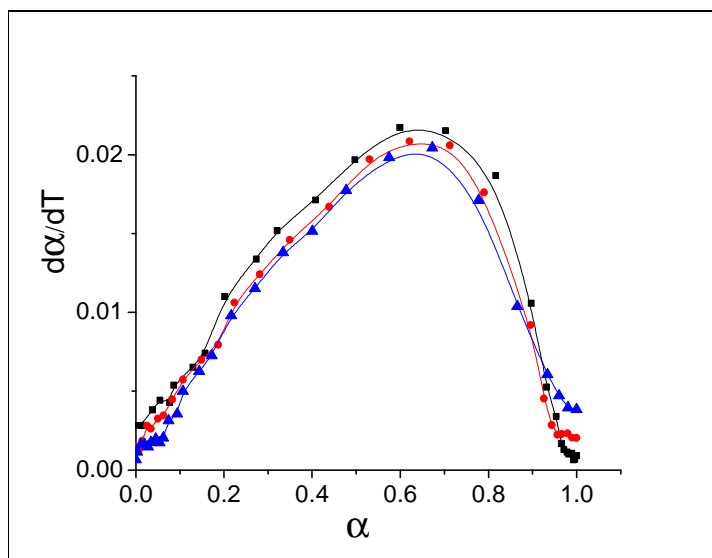
Из табеле 19 се види да ΔT расте са порастом брзине загревања, као и вредности a и b , па се асиметричност повећава. У складу са радом аутора *Lee* и *Dollimore* [98], облик DTG криве, тј. симетричност и оштрина промене почетне и крајње температуре зависе од кинетике процеса. На основу параметара облика DTG криве може се извршити прелиминарна претпоставка кинетичког модела. На основу добијених параметара облика DTG криве за неізотермну десорпцију никотина при различитим брзинама загревања, може се претпоставити да се овај процес може моделовати једним од следећих теоретских кинетичких модела R2, R3, D1, D2, D3 и D4 [99].

Експерименталне конверзионе криве добијене за неізотермну десорпцију никотина са таложног SiO₂ при различитим брзинама загревања приказане су на слици 58.



Слика 58. Експерименталне конверзионе криве добијене за неізотермну десорпцију никотина са SiO₂ при брзинама загревања 5 K/min (■), 10 K/min (●) и 20 K/min (▼)

У циљу одређивања кинетичких параметара десорпције никотина са SiO_2 помоћу методе стационарне тачке, испитана је изотермна зависност брзине десорпције никотина од степена десорпције. На слици 59 приказана је зависност брзине десорпције никотина са SiO_2 од степена десорпције.



Слика 59. Зависност брзине неізотермне десорпције никотина од степена десорпције при различитим брзинама загревања 5 K/min (■), 10 K/min (●) и 20 K/min (▼)

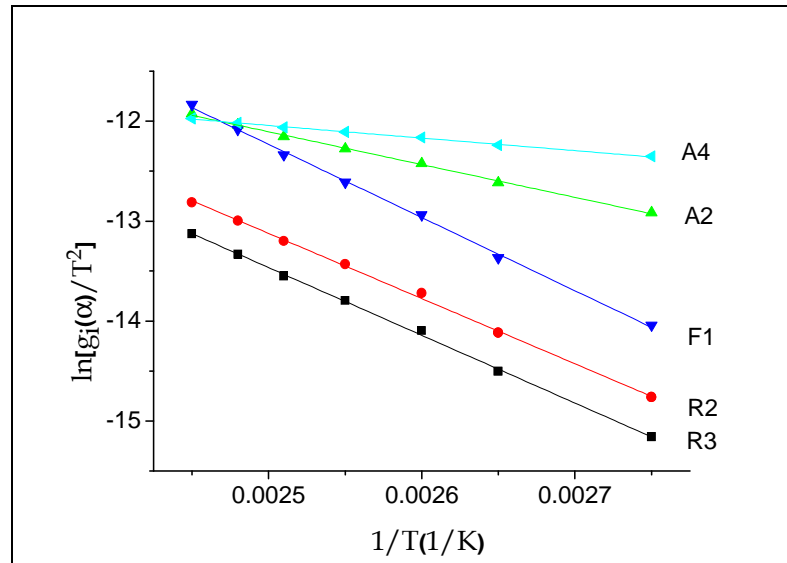
Пронађено је да се максимална вредност брзине десорпције постиже при степену адсорпције од око 0.65 (Табела 20) на свим испитиваним брзинама загревања. Вредности кинетичких параметара добијених применом методе стационарне тачке за десорпцију никотина са SiO_2 , $E_{a,s}$ и $\ln A_s$ и кинетички параметри $E_{a,k}$ и $\ln A_k$ су добијени применом *Kissinger*-ове једначине и дати у табели 20.

Табела 20. Вредности α_{max} и T_{max} при различитим брзинама загревања и кинетички параметри десорпције никотина добијени применом метода стационарне тачке и *Kissinger*-ове методе

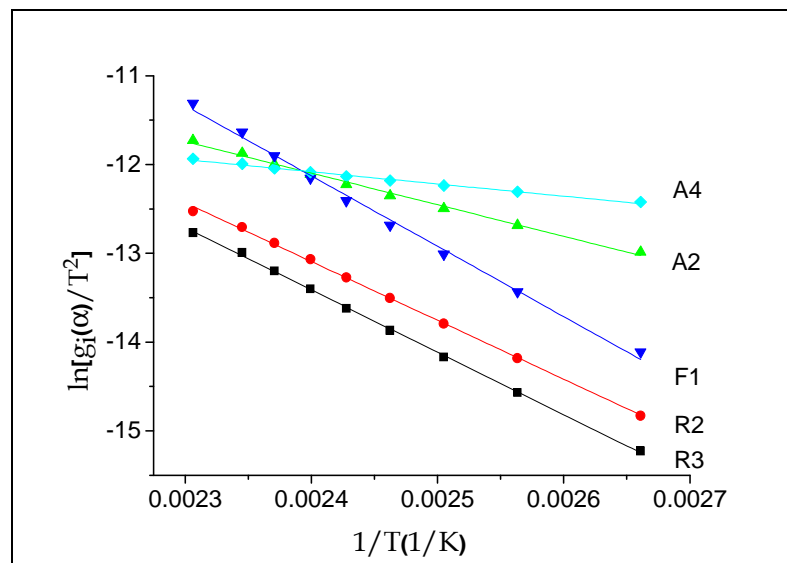
β (K/min)	T_{max} (K)	α_{max}	Кинетички параметри	
5	405.7	0.65	$E_{a,s}(\text{kJ/mol})= 60.8 \pm 0.3$	$E_{a,k}(\text{kJ/mol})= 57.3 \pm 0.5$
10	419.3	0.65	$\ln [A f(\alpha_{max})]=15.83 \pm 0.09$	$\ln A_k =15.5 \pm 0.4$
20	436.2	0.65	$R=0.99994$	$R=0.9998$

Са слике 59 се види да зависност брзине десорпције никотина од степена десорпције има максимум, па пошто је овај облик зависности карактеристичан за моделе F1, R2, R3, A2 и A4 [99], може се претпоставити да се кинетика процеса десорпције никотина са SiO₂ може моделовати једним од ових теоретских модела.

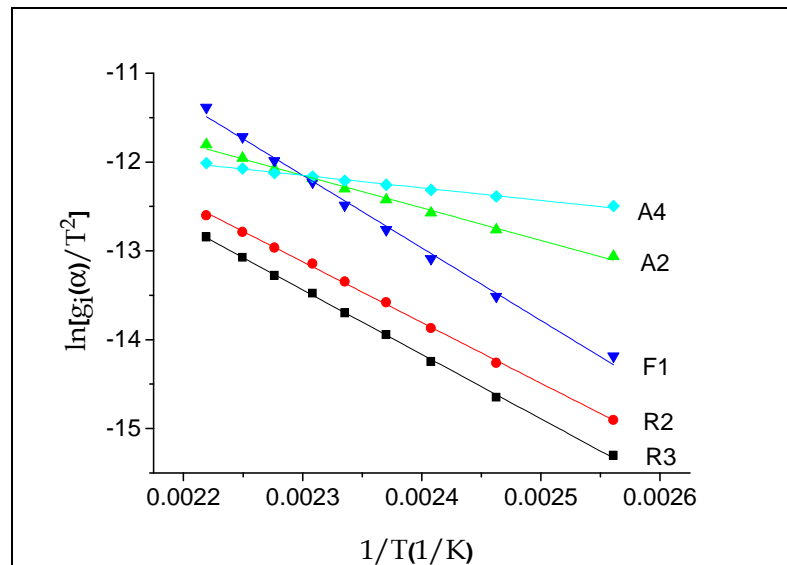
У циљу одређивања кинетичког модела неизотермне кинетике десорпције никотина са SiO₂ примењена је метода уклапања у реакционе моделе. Енергија активације и предекспоненцијални фактор су одређени из зависности $\ln [g_i(\alpha)/T^2]=f(1/T)$ из вредности нагиба и одсечка за одабрани теоретски кинетички модел при различитим брзинама загревања. На сликама 60, 61 и 62 су представљене зависности $\ln [g_i(\alpha)/T^2]$ од $1/T$ за различите теоретске кинетичке моделе и при брзинама загревања 5, 10 и 20 K/min.



Слика 60. Зависности $\ln [g_i(\alpha)/T^2]$ од $1/T$ за теоретске кинетичке моделе F1, R2, R3, A2 и A4 добијене при брзини загревања 5 K/min



Слика 61. Зависности $\ln [g_i(\alpha)/T^2]$ од $1/T$ за теоретске кинетичке моделе F1, R2, R3, A2 и A4 добијене при брзини загревања 10 K/min



Слика 62. Зависности $\ln [g_i(\alpha)/T^2]$ од $1/T$ за теоретске кинетичке моделе F1, R2, R3, A2 и A4 добијене при брзини загревања 20 K/min

Добијене вредности кинетичких параметара су дате у табели 21.

Табела 21. Вредности кинетичких параметара добијених коришћењем методе уклапања у реакционе моделе

Модел	$\beta_1 = 5 \text{ K/min}$			$\beta_2 = 10 \text{ K/min}$			$\beta_3 = 20 \text{ K/min}$		
	E_a (kJ/mol)	$\ln A$	R	E_a (kJ/mol)	$\ln A$	R	E_a (kJ/mol)	$\ln A$	R
R2	53.6±0.8	13.4±0.9	0.998	55.1±0.6	13.9±0.9	0.999	56.8±0.6	14±1	0.999
R3	56.9±0.5	14.1±0.6	0.9993	58.4±0.5	14.6±0.7	0.9993	60.3±0.6	15.1 ±0.7	0.9993
A2	28.8±0.7	6.4±0.4	0.996	29.6±0.8	6.9±0.4	0.994	30.5±0.8	7.5±0.5	0.994
F1	64±1	18±1	0.996	66±2	18±1	0.995	68±2	19±1	0.995
A4	11.2±0.3	0.14±0.01	0.994	11.4±0.4	0.75±0.01	0.992	11.8±0.4	1.35±0.02	0.991

Као што се види из табеле 21, за наведене моделе добијене су високе вредности фактора корелације при свим брзинама загревања ($R > 0.99$). Примена методе уклапања у реакционе моделе није дала јасан резултат, тј.

није указала на модел који најбоље описује неизотермну кинетику десорпције никотина са SiO₂, па је испитано присуство компензационог ефекта.

Код свих кинетичких модела и при свим брзинама загревања, утврђено је присуство линеарне зависности између кинетичких параметара $\ln A$ и E_a . Промене предекспоненцијалног фактора $\ln A_\beta$ у зависности од промене $E_{a,\beta}$ при различитим брзинама загревања могу да се представе једначинама (201.1), (201.2), (201.3), (201.4) и (201.5) за теоретске кинетичке моделе R2, R3, A2, F1 и A4, респективно:

$$R2: \quad \ln A_\beta = -4.152 + 0.327E_{a,\beta} \quad R=0.995 \quad (201.1)$$

$$R3: \quad \ln A_\beta = -3.132 + 0.303E_{a,\beta} \quad R=0.994 \quad (201.2)$$

$$A2: \quad \ln A_\beta = -13.055 + 0.674E_{a,\beta} \quad R=0.992 \quad (201.3)$$

$$F1: \quad \ln A_\beta = -1.336 + 0.255E_{a,\beta} \quad R=0.993 \quad (201.4)$$

$$A4: \quad \ln A_\beta = -22.587 + 2.037E_{a,\beta} \quad R=0.990 \quad (201.5)$$

Такође, утврђено је присуство линеарне зависности између промена предекспоненцијалног фактора $\ln A_g$ са променом активационе енергије $E_{a,g}$ за различите теоретске моделе при константним брзинама загревања β_i од 5, 10 и 20 K/min, које могу да се представе следећим једначинама:

$$\beta_1: \quad \ln A_g = -3.219 + 0.316E_{a,g} \quad R=0.992 \quad (202.1)$$

$$\beta_2: \quad \ln A_g = -2.571 + 0.305E_{a,g} \quad R=0.992 \quad (202.2)$$

$$\beta_3: \quad \ln A_g = -1.938 + 0.294E_{a,g} \quad R=0.992 \quad (202.3)$$

Утврђено присуство компензационог ефекта омогућава да се претпостави кинетички модел неизотермне десорпције никотина са SiO₂. Поређењем вредности параметара a и b добијеним из облика линеарне зависности компензационог ефекта при одређеним брзинама загревања са параметрима из облика линеарне зависности компензационог ефекта добијеним за различите моделе, може се утврдити највероватнији модел. Параметар b има вредност у интервалу 0.294 до 0.316 при различитим брзинама загревања (средња вредност 0.305). Та вредност је у сагласности са вредношћу параметра b за модел R3 (201.2).

У циљу потврде добијеног модела испитано је постојање *компензационог ефекта*, тј. линеарне зависности између $\ln A_\alpha$ и $E_{a,\alpha}$ добијених применом диференцијалне изоконверзионе методе. Утврђено је да постоје линеарне зависности за различите моделе, које могу да се представе изразима:

$$\text{R2: } \ln A_\alpha = -0.418 + 0.264E_{a,\alpha} \quad R=0.991 \quad (203.1)$$

$$\text{R3: } \ln A_\alpha = -1.354 + 0.274E_{a,\alpha} \quad R=0.995 \quad (203.2)$$

$$\text{A2: } \ln A_\alpha = -0.058 + 0.269E_{a,\alpha} \quad R=0.970 \quad (203.3)$$

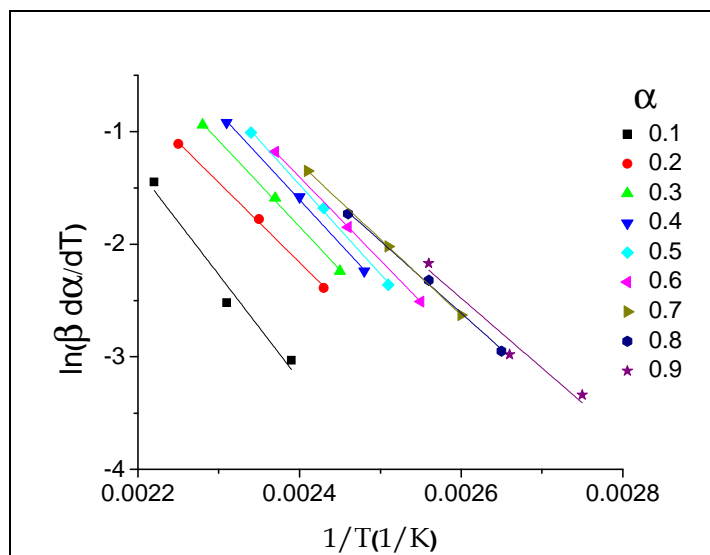
$$\text{F1: } \ln A_\alpha = 0.454 + 0.213E_{a,\alpha} \quad R=0.943 \quad (203.4)$$

$$\text{A4: } \ln A_\alpha = 0.226 + 0.255E_{a,\alpha} \quad R=0.920 \quad (203.5)$$

Види се да вредности параметара a и b за модел R3 највише одговарају параметрима из линеарне зависности између $\ln A_\alpha$ и $E_{a,g}$ добијене при различитим брзинама загревања. Добијени параметри линеарне зависности који су добијени изоконверзионом методом за модел R3 су у задовољавајућој

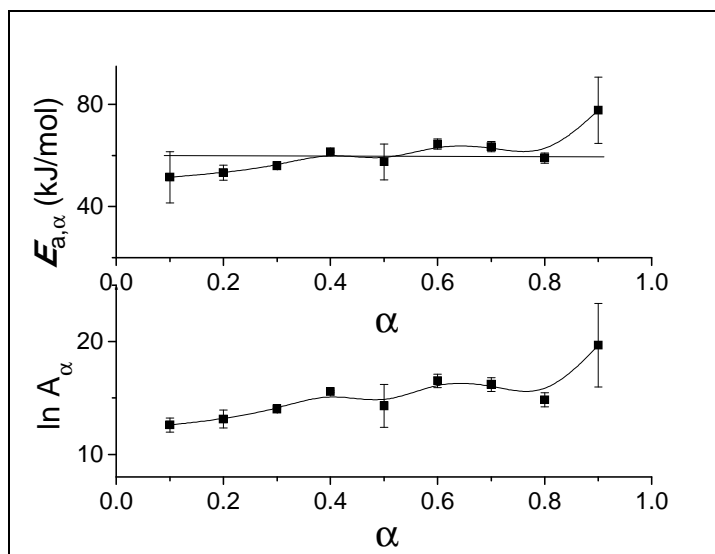
сагласности са параметрима a и b из линеарне зависности између кинетичких параметара $\ln A_\alpha$ и $E_{a,\alpha}$ који су добијени методом уклапања у реакционе моделе добијеним за модел R3. То потврђује коректност добијеног кинетичког модела.

Friedman-ова изоконверзиона метода је примењена у циљу одређивања кинетичке сложености испитиваног процеса. Зависност $\ln[\beta(d\alpha/dt)]_\alpha$ од $f(1/T)$ при различитим степенима десорпције је представљена на слици 63.



Слика 63. Зависност $\ln (d\alpha/dt)_\alpha$ од $1/T$ при различитим степенима десорпције никотина са SiO_2

Из нагиба и одсечака линеарних зависности функције $\ln[\beta(d\alpha/dt)]_\alpha$ од $1/T$ при различитим степенима десорпције никотина са SiO_2 добијене су вредности $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ за сваку вредност степена десорпције. Зависност $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ за модел R3 од α је приказана на слици 64.



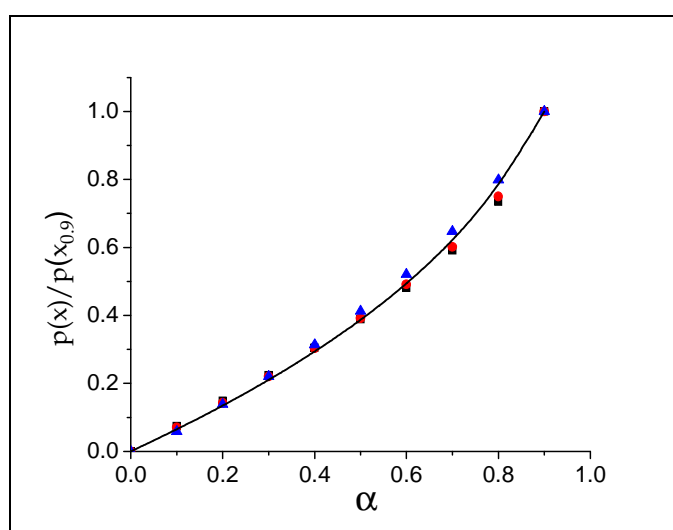
Слика 64. Зависност $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_{\alpha}$ за модел R3 од степена десорпције никотина за неизотермну десорпцију никотина са SiO_2

На кривој зависности активационе енергије од степена десорпције никотина уочава пораст активационе енергије од 51 kJ/mol до 78 kJ/mol и $\ln A_{\alpha}$ од 12.6 до 20.0 са порастом степена десорпције. На основу тога се може закључити да је гранична фаза енергетски хетерогена, тј. на SiO_2 постоје десорпциони центри са различитом енергијом активације и расподелом енергије активације.

Вредности кинетичких параметара $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_{\alpha}$ које су израчунате помоћу изоконверзионе методе су у доброј сагласности са вредностима моделних кинетичких параметара (табела 21) и кинетичких параметара добијених применом методе стационарне тачке и *Kissinger*-ове методе (табела 20).

Са циљем одређивања кинетичког модела неизотермне кинетике десорпције никотина са SiO_2 примењена је такође и метода *мастер криве*. На

основу експериментално добијене зависности степена десорпције никотина α од температуре и вредности кинетичке енергије која је добијена *Kissinger*-овом методом, добијена је експериментална *мастер крива*, тј. зависност $p(x)/p(x_{0.9})$ од α при различитим брзинама загревања. Најбоље слагање експерименталних *мастер кривих* добијено је са *мастер кривом* за модел R3. Слика 65 показује експерименталне *мастер криве* при различитим брзинама загревања и *мастер криву*, која одговара теоретском кинетичком моделу R3.

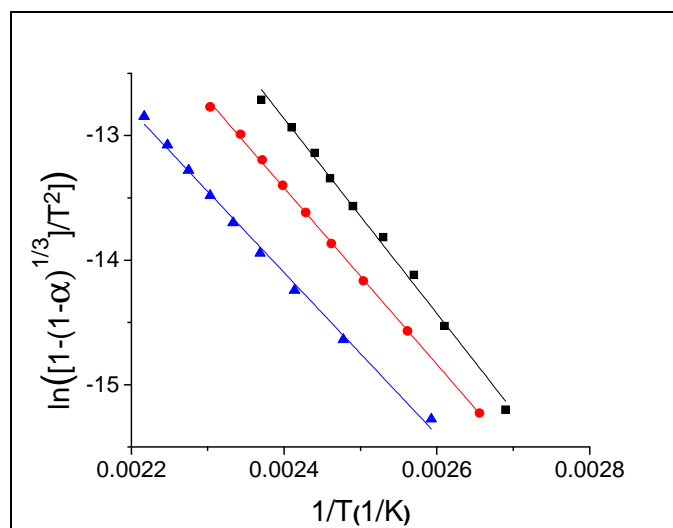


Слика 65. *Мастер крива* за теоретски кинетички модел R3 (—) и експерименталне *мастер криве* за неизотермну кинетику десорпције са SiO₂ при брзинама загревања 5 K/min (■), 10 K/min (●) и 20 K/min (▼)

Са слике 65 се види да су експерименталне *мастер криве* десорпције никотина са SiO₂ при свим брзинама загревања у доброј сагласности са *мастер кривом* која одговара теоретском кинетичком моделу R3. На основу тога се може закључити да се неизотермна кинетика десорпције никотина са SiO₂ највероватније може описати R3 моделом. Исти закључак је добијен и

применом методе уклапања у реакционе моделе и диференцијалне изоконверзионе методе.

За потврду коректности добијеног кинетичког модела, испитано је постојање линеарне зависности функције $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/T^2\}$ од $1/T$ при чему $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ одговара интегралном облику једначине кинетичког модела R3. На слици 66 приказана је зависност $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/T^2\}$ од $1/T$ при свим испитиваним брзинама загревања.

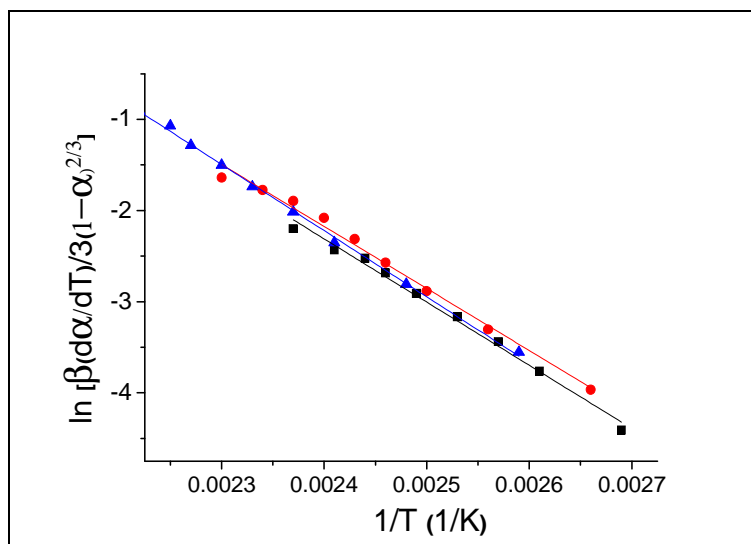


Слика 66. Зависност $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/T^2\}$ од $(1/T)$ при брзинама загревања 5 K/min (■), 10 K/min (●) и 20 K/min (▼)

Као што се види на слици 66 зависност $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1/3}]/T^2\}$ у функцији $1/T$ је линеарна при свим испитиваним брзинама загревања, што потврђује коректност изабраног модела.

Ако R3 модел описује кинетику неизотермалне кинетике десорпције никотина са SiO_2 , онда би зависност $\ln[\beta(d\alpha/dT)/3(1-\alpha)^{2/3}]$ од $1/T$ при свим испитиваним брзинама загревања требала да буде линеарна. На слици 67

приказана је зависност $\ln[\beta(d\alpha/dT)/3(1-\alpha)^{2/3}]$ од $1/T$, при свим испитиваним брзинама загревања.



Слика 67. Зависност $\ln[\beta(d\alpha/dT)/3(1-\alpha)^{2/3}]$ у функцији $1/T$ за неізотермну кинетику десорпције никотина при брзинама загревања 5 K/min (■), 10 K/min (●) и 20 K/min (▼)

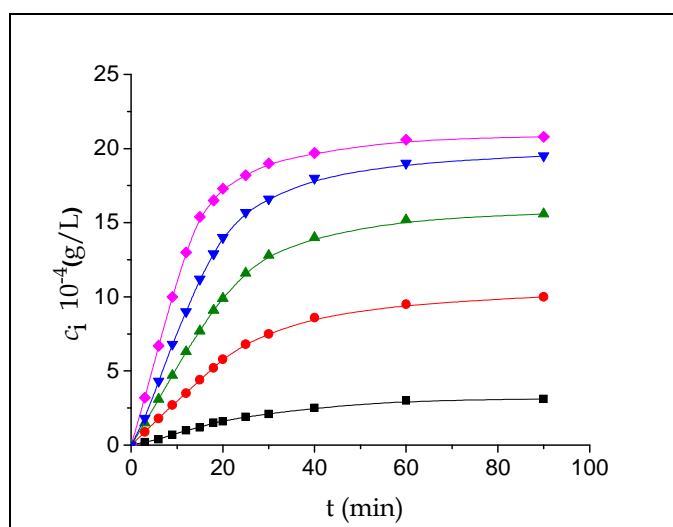
Линеарна зависност $\ln[\beta(d\alpha/dT)/3(1-\alpha)^{2/3}]$ од $1/T$ при свим испитиваним брзинама загревања доказује да модел R3 може да опише неізотермну кинетику десорпције никотина са SiO_2 .

4.2.3. Кинетика изотермног ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине

Ослобађање никотина из хидрогела полиакрилне киселине је праћено потапањем гранулата хидрогела напуњеног никотином масе 0.2 g (при чему је 0.0708 g везаног никотина) у 100 ml дестиловане воде у ерленмајерима при

константној брзини мешања од 400 rpm и на температурама 299 K, 303 K, 309 K, 314 K и 318 K (± 0.5 K).

Изотермне кинетичке криве ослобађања никотина из хидрогела РАА на различитим температурама су приказане на слици 68.



Слика 68. Изотермне кинетичке криве ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине на 299 K (■), 303 K (●), 309 K (▲), 314 K (▼) и 318 K (◆)

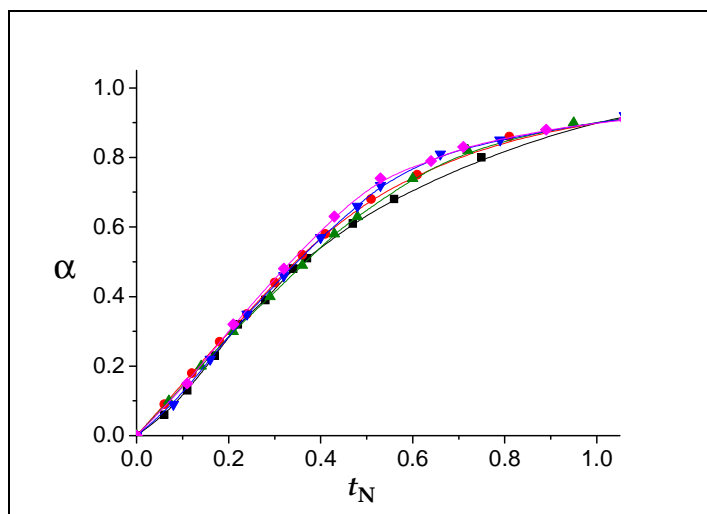
На кинетичкој кривој јасно се уочавају три карактеристична облика промене концентрације ослобођеног никотина од времена ослобађања: линеарни, превој и плато. У циљу испитивања утицаја температуре на облик кинетичких кривих, одређени су параметри облика: период линеарности t_{in} и сатурационо време t_s (табела 22).

Табела 22. Промена параметара облика кинетичких кривих са температуром

T (К)	t_{in} (min)	t_s (min)
299	20	90
303	19	88
309	18	85
314	15	80
318	12	75

На основу резултата датих у табели 22, види се да вредности параметара t_{in} и t_s опадају са порастом температуре процеса ослобађања, тј. временски интервал у коме концентрација ослобођеног никотина линеарно расте се смањује са порастом температуре, као и време потребно да се постигне максимална ослобођена концентрација.

У циљу одређивања кинетичког модела ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине примењена је метода уклапања у реакционе моделе. Слика 69 показује изотермну зависност степена ослобађања никотина од нормираног времена, тј. експерименталне нормализоване конверзионе криве на испитиваним температурама.



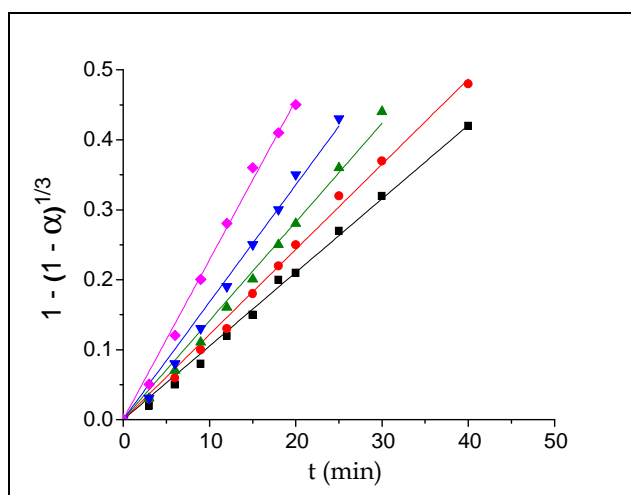
Слика 69. Експериментана нормализована конверзиона крива за ослобађање никотина из хидрогела РАА на температурама 299 К (■), 303 К (●), 309 К (▲), 314 К (▼) и 318 К (◆)

Применом методе уклапања у реакционе моделе, пронађене су суме квадрата одступања експерименталне нормализоване конверзионе криве од моделних нормализованих конверзионих кривих. Најмања сума квадрата одступања експерименталне нормализоване конверзионе криве од моделних нормализованих конверзионих кривих добијена је за модел R3, па се може тврдити да се кинетика отпуштања никотина из хидрогела на свим испитиваним температурама може најбоље описати следећом једначином:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k_M t \quad (204)$$

где је k_M константа брзине ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине. Овај модел је карактеристичан за физичкохемијске процесе чија је кинетика одређена брзином тродимензионалне промене фазе интеракције (реакције које су контролисане померањем границе фаза, тј. смањењем запремине).

У циљу одређивања моделних кинетичких параметара, одређена је изотермна зависност $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ у функцији времена ослобађања никотина, која је приказана на слици 70.



Слика 70. Изотермна зависност $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ у функцији времена ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине на температурама 299 K (■), 303 K (●), 309 K (▲), 314 K (▼) и 318 K (◆)

У целој области степена ослобађања испитиваног процеса ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине, зависност $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ у функцији времена је линеарна, што потврђује да је изабран кинетички модел коректан. Константа брзине ослобађања никотина је добијена из нагиба линеарне зависности. Промена моделне константе брзине за ослобађање никотина из хидрогела полиакрилне киселине је дата у табели 23.

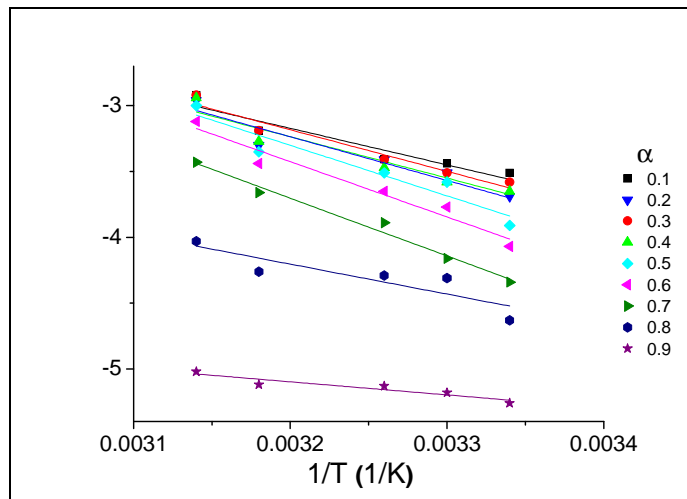
Кинетички параметри, активациона енергија $E_{a,M}$ и предекспоненцијални фактор $\ln A_M$, ослобађања никотина из хидрогела за овај модел су одређени помоћу *Arrhenius*-ове једначине. Добијени резултати су такође дати у табели 23.

Табела 23. Промена моделне константе брзине ослобађања никотина са температуром и кинетички параметри $E_{a,M}$ и $\ln A_M$

T (К)	$k_M \cdot 10^{-2}$ (min ⁻¹)	R	Кинетички параметри
299	1.07 ± 0.01	0.999	
303	1.22 ± 0.01	0.998	$E_{a,M}$ (kJ mol ⁻¹) = 28 ± 1
309	1.41 ± 0.02	0.998	$\ln A_M$ (min ⁻¹) = 8 ± 1
314	1.68 ± 0.03	0.996	$R = 0.966$
318	2.28 ± 0.04	0.998	

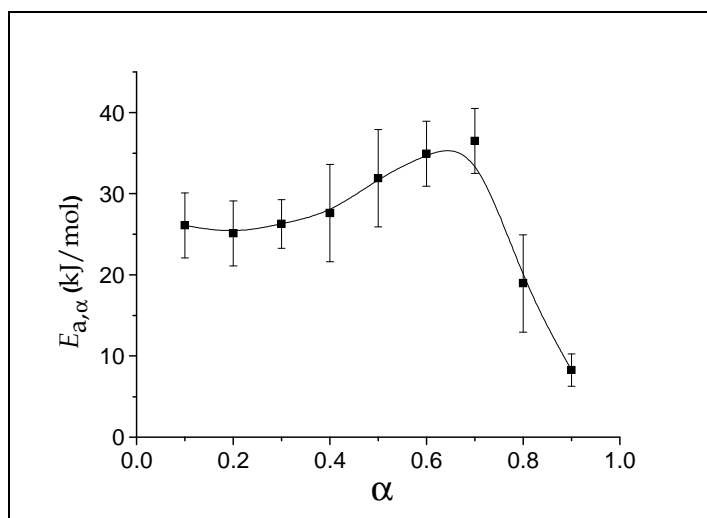
Вредности моделне енергије активације и кинетичког параметра $\ln A_M$ су веће за ослобађање никотина него за везивање никотина на хидрогел.

Одређена је зависност активационе енергије од степена ослобођања никотина применом *Friedman*-ове изоконверзионе методе, са циљем да се испита кинетичка сложеност ослобађања никотина из хидрогела полиакрилне киселине. Слика 71 представља зависност $\ln v_\alpha = f(1/T)$ за различите степене ослобађања никотина из хидрогела.



Слика 71. Изотермна зависност $\ln v_\alpha$ у функцији $1/T$ за различите степене ослобађања никотина из хидрогела РАА

На слици 71 су представљене линеарне зависности између $\ln v_\alpha$ и инверзне температуре $1/T$ при свим степенима ослобађања никотина из хидрогела. Из нагиба и одсечка правих $\ln v_\alpha=f(1/T)$ добијене су вредности кинетичких параметара $E_{a,\alpha}$ и $\ln A_\alpha$ за сваку вредност степена ослобађања никотина α . Добијена зависност енергије активације $E_{a,\alpha}$ од α је приказана на слици 72.



Слика 72. Изотермна зависност $E_{a,\alpha}$ у функцији α степена ослобађања никотина из хидрогела РАА

Са криве зависности енергије активације за различите степене ослобађања никотина, могу се уочити три карактеристична облика промене активационе енергије са порастом степена ослобађања никотина. При степену ослобађања $\alpha \leq 0.4$, вредност активационе енергије је независна од степена ослобађања, тј. $E_{a,\alpha} = 25$ kJ/mol. Са порастом степена ослобађања никотина у области $0.4 \leq \alpha \leq 0.7$, активациона енергија расте до максималне вредности $E_{a,\alpha} = 36$ kJ/mol, која се достиже при степену ослобађања $\alpha = 0.65$.

Када је степен ослобађања никотина већи од 0.7, тј. у области $\alpha \geq 0.7$, пораст степена ослобађања доводи до наглог опадања енергије активације $E_{a,\alpha}$.

Пронађено је присуство компензационог ефекта, који је описан изразом:

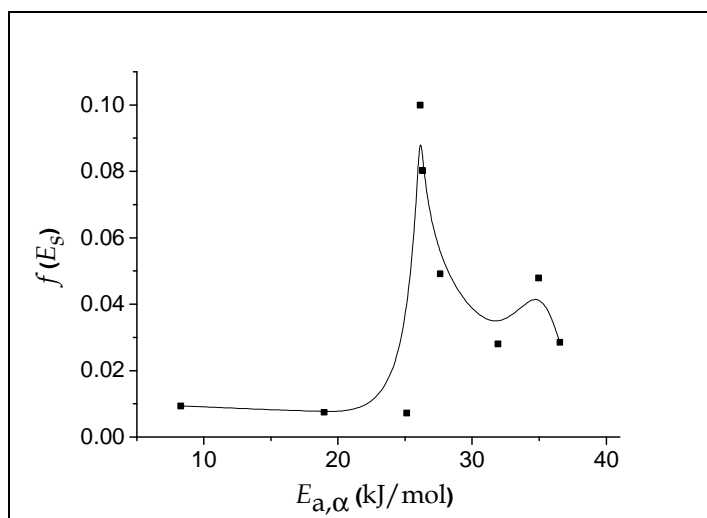
$$\ln A_{\alpha} = -4.91 + 0.41E_{a,\alpha} \quad R=0.994 \quad (205)$$

На основу утврђене промене активационе енергије при различитим степенима ослобађања никотина и појаве компензационог ефекта може се закључити да ослобађање никотина из хидрогела РАА има сложени механизам и дешава се у више ступњева, што је типично за реакције у кондензованим фазама. Поређењем са једначином компензационог ефекта везивања никотина на хидрогел (198), види се да је нагиб линеарне зависности између предекспоненцијалног фактора и енергије активације већи код испитиваног процеса ослобађања никотина из хидрогела.

Вредност активационе енергије израчунате применом утврђеног кинетичког модела ослобађања никотина се добро слаже са вредношћу активационе енергије израчунате применом *Friedman*-ове методе у области степена ослобађања $\alpha \leq 0.4$, на основу чега се може закључити да та активациона енергија има доминантан утицај на свеукупну кинетику процеса ослобађања никотина из хидрогела РАА.

На основу утврђене зависности енергије активације од степена ослобађања, може се закључити да је гранична фаза хидрогел са везаним никотином-раствор никотина енергетски хетерогена. Са циљем да се прецизно дефинише енергетска хетерогеност граничне фазе, примењена је

Muir метода и одређен је облик функције расподеле густина вероватноће енергије активације (Слика 73).



Слика 73. Функција расподеле густина вероватноће енергије активације $f(E_s)$ за ослобађање никотина из хидрогела РАА

На функцији расподеле густина вероватноће енергије активације за ослобађање никотина из хидрогела уочава се карактеристичан облик са два максимума. Први максимум при $E_{a,\alpha}=25.5$ kJ/mol је јасан и добро дефинисан, док је други значајно шири са максимумом енергије при $E_{a,\alpha}=35$ kJ/mol. Утврђена вредност активационе енергије добијена из кинетичког модела је у доброј сагласности са енергијом активације, која одговара првом пику на функцији густине вероватноће расподеле енергије активације. Вредност највероватније енергије активације, која одговара првом максимуму је у сагласности са моделном енергијом активације. Енергетска хетерогеност граничне фазе интеракције је највероватније повезана са постојањем два различита начина везивања молекула никотина за активне центре хидрогела. Тим активним центрима одговарају два различита стања везаног никотина. Први начин везивања, за који је карактеристична нижа вредност топлоте

везивања и нижа енергија активације за ослобађање никотина, је везивање молекула никотина електростатичким привлачењем, тј. азот из пиролидинског прстена се везује са карбоксилном групом хидрогела [57]. Други начин, коме одговара виша топлота везивања никотина и виша енергија активације ослобађања никотина, одговара везивању молекула никотина водоничним везама [100].

4.3. Дискусија резултата

Сви резултати добијени испитивањем кинетике адсорпције и апсорпције никотина на испитиване адсорбенте и хидрогел полиакрилне киселине и кинетике десорпције и ослобађања никотина адсорбованог на испитиване адсорбенте и хидрогел су дати у Прилогу А.

На основу добијених резултата испитивања адсорпције никотина на зеолиту типа USY, таложном SiO₂ и апсорпције никотина у хидрогел PAA утврђено је следеће:

А) Експерименталне изотерме адсорпције никотина на зеолиту USY могу да се опишу са *Freundlich*-овим моделом адсорпције. Пошто овај модел важи за адсорпцију на енергетски хетерогеним површинама адсорбената, можемо претпоставити да је гранична површина зеолит-раствор никотина енергетски хетерогена, тј. на површини зеолита су присутни адсорпциони центри са различитом топлотом адсорпције.

Б) Са експериментално добијених изотерми адсорпције никотина на зеолиту се види да максимална количина адсорбованог никотина расте са

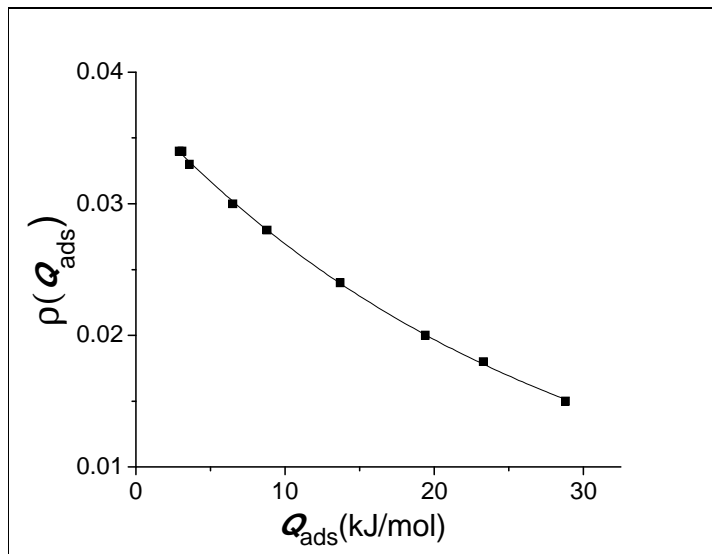
порастом температуре, што указује на тип адсорпције и у овом случају то је активирана адсорпција [101].

В) Добијене промене топлоте адсорпције никотина на зеолиту у зависности од степена адсорпције су карактеристичне за адсорпцију на енергетски хетерогеним адсорбентима, на чијим површинама су присутни адсорпциони центри са различитом топлотом адсорпције.

Да би се утврдило да ли облик функције расподеле густина вероватноће топлота адсорпције одговара *Freudlich*-овом моделу адсорпције, одређена је функција расподеле густина вероватноће топлота адсорпције $\rho(Q_{ads})$, дефинисана формулом:

$$\rho(Q_{ads}) = \left| \frac{d\theta(c_i, T)}{dQ_{ads}} \right| \quad [102]: \quad (206)$$

Функција $\rho(Q_{ads})$ се може добити диференцирањем зависности $\theta=f(Q_{ads})$, која се добија из експериментално одређене зависности изостерне топлоте адсорпције од степена адсорпције (слика 22, поглавље 4.1.1). Податак о функцији расподеле густина вероватноће топлоте адсорпције омогућава да се одреди функционални облик адсорпционих изотерми никотина на зеолиту. Добијен облик зависности функције расподеле густина вероватноће топлоте адсорпције $\rho(Q_{ads})$ од изостерне топлоте адсорпције Q_{ads} је дат на слици 74.



Слика 74. Зависност функције расподеле густина вероватноће топлота адсорпције од топлоте адсорпције

Ако је функција расподеле густина вероватноће топлота адсорпције опадајућа експоненцијална функција, она може бити представљена изразом:

$$\rho(Q_{ads}) = \alpha \exp(-mQ_{ads}) \quad (207)$$

где су α и m параметри функције расподеле густина вероватноће топлота адсорпције. За енергетски хетерогену површину важи следећа једначина [102]:

$$\theta = \int_{Q_p}^{Q_{max}} \rho(Q_{ads}) dQ_{ads} \quad (208)$$

где је Q_{max} максимум топлоте адсорпције, $Q_{ads} = -RT \ln b_0 c_{min}$, $Q_p = -RT \ln b_0 c_i$, b_0 коефицијент адсорпције и c_{min} минимална концентрација молекула адсорбата у равнотежи. У складу са тим, једначина (208) добија следећи облик:

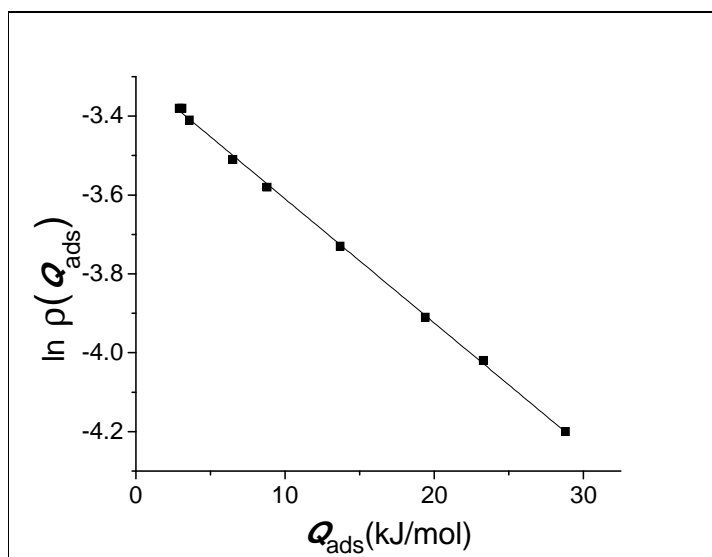
$$\theta = \alpha \int_{-RT \ln b_0 c_i}^{-RT \ln b_0 c_{\min}} \exp(-mQ_{ads}) dQ_{ads} = \frac{\alpha}{m} [(b_0 c_i)^{mRT} - (b_0 c_{\min})^{mRT}] \quad (209)$$

Када $c_{\min} \ll c_i$, тј. када је $Q_{\max} \gg Q_p$, једначина (209) се трансформише у израз:

$$\theta = a c_i^{1/n} \quad (210)$$

где је $a = \alpha (b_0)^{mRT} / m$ и $1/n = mRT$. Очигледно је да једначина (210) одговара *Freundlich*-овој адсорпционој изотерми по математичком облику.

Вредности параметара функције расподеле густина вероватноће топлота адсорпције су одређене графички из зависности функције $\ln \rho(Q_{ads})$ од $f(Q_{ads})$ која је дата на слици 75.



Слика 75. Зависност $\ln \rho(Q_{ads})$ у функцији Q_{ads}

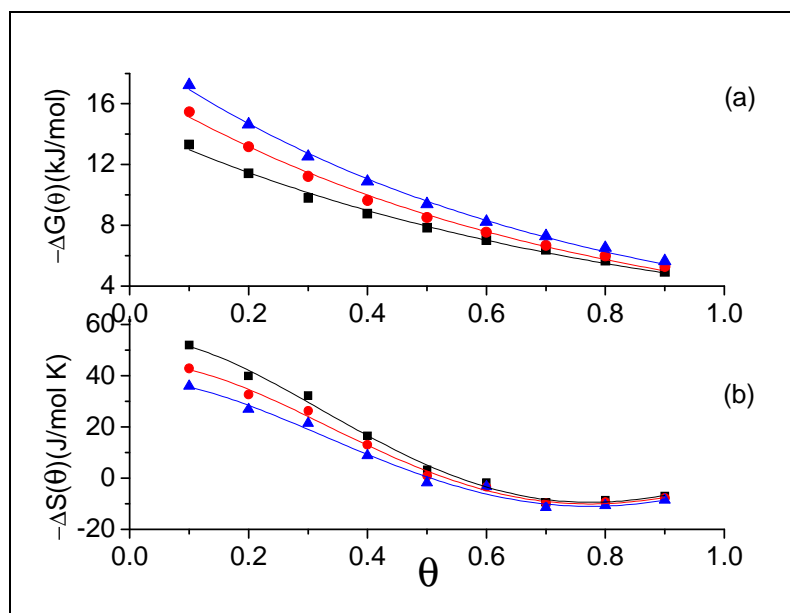
Као што се види са слике 75, зависност $\ln \rho(Q_{ads})$ од Q_{ads} је права из чијег нагиба и одсечка су одређени параметри функције расподеле густина вероватноће топлоте адсорпције (табела 24).

Табела 24. Параметри функције расподеле густина вероватноће топлоте адсорпције

m	$\ln \alpha$	α	R
0.0310 ± 0.0002	-3.30 ± 0.04	0.037 ± 0.01	0.99997

Функција расподеле густина вероватноће топлоте адсорпције има облик $0.037 \exp(-0.031 Q_{ads})$ и представља опадајућу експоненцијалну функцију, што је доказ да адсорпција никотина на зеолиту USY може да се опише *Freundlich*-овим моделом адсорпције.

Добијене зависности промене слободне енергије од степена адсорпције (a) и промене ентропије од степена адсорпције (b) приказане су на слици 76.



Слика 76. Зависност промене слободне енергије адсорпције (a) и ентропије адсорпције (b) од степена адсорпције

У циљу дефинисања стања везаног никотина на зеолиту испитана је промена ентропије адсорпције са степеном адсорпције. Израчуната вредност ентропије адсорпције, под претпоставком да је адсорпција локализована је знатно нижа од експериментално одређене ентропије адсорпције $\Delta S(\theta)$, на основу чега се може закључити да никотин адсорбован на зеолиту није локализован у области степена адсорпције $\theta < 0.7$. Добијена вредност ентропије адсорпције, израчуната под претпоставком да су адсорпциони центри зеолита потенцијалне јаме у којима адсорбовани молекули имају ограничену слободу транслаторног кретања је у сагласности са експериментално добијеном променом ентропије. У области степена адсорпције $\theta \geq 0.7$, адсорпциона фаза је локализована.

Са слике се види да са порастом степена адсорпције расту промене *Gibbs*-ове слободне енергије и промене ентропије. У току адсорпције спонтаност процеса се смањује. Пораст ентропије са порастом степена адсорпције, може да се објасни променом типа адсорпције и фазног стања везаног никотина. Са кривих зависности промене *Gibbs*-ове слободне енергије и промене ентропије од степена адсорпције разликују се три области са различитим обликом зависности од степена адсорпције.

У првој области степена адсорпције $0.05 \leq \theta \leq 0.3$ молекули никотина су адсорбовани у облику дводимензионалних кластера, који су одвојени један од других и у којима имају ограничену слободу дводимензионалног кретања. У тој области линеарно смањење негативне вредности промене ентропије проузроковано је повећањем неуређености границе фаза, услед адсорпције. Процес адсорпције никотина је спонтан, али та спонтаност линеарно опада, због повећања мобилности адсорбованих молекула и десорпције.

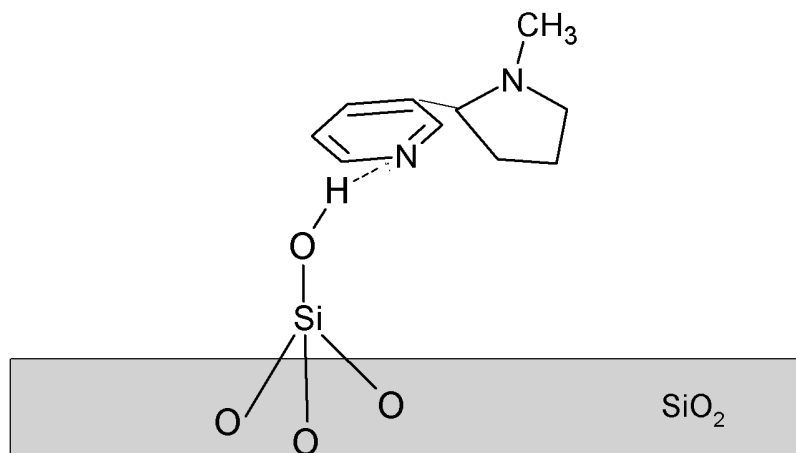
При вредности степена адсорпције $0.3 \leq \theta \leq 0.7$ долази до експоненцијалног пораста вредности ентропије, при чему када је $\theta = 0.5$ промена ентропије је једнака нули и долази до формирања континуалног дводимензионалног слоја адсорбованог никотина. При $\Delta S > 0$ и даљем порасту позитивне вредности промене ентропије долази до пораста неуређености границе фаза са структурним променама у адсорбату и адсорбенту. То одговара повећању броја степени слободе адсорбованих честица. Спонтаност процеса се и даље смањује због повећања мобилности адсорбата.

При вредности степена адсорпције $\theta \geq 0.7$ промена ентропије има малу позитивну вредност и практично је константна са даљим повећањем степена адсорпције. У овој области се ствара тродимензионални слој адсорбованог никотина са структуром другачијом од течног никотина – слабо кондензована фаза.

На основу добијених резултата и постављеног модела адсорпције никотина, и имајући у виду чињеницу да молекул никотина има могућност да гради водоничне везе у којима учествују азотови атоми на пиридинском и пиролидинском прстену [100], а површина зеолита USY има силанолне хидроксилне групе [91], може се претпоставити да се никотин адсорбује на зеолит типа USY водоничном везом.

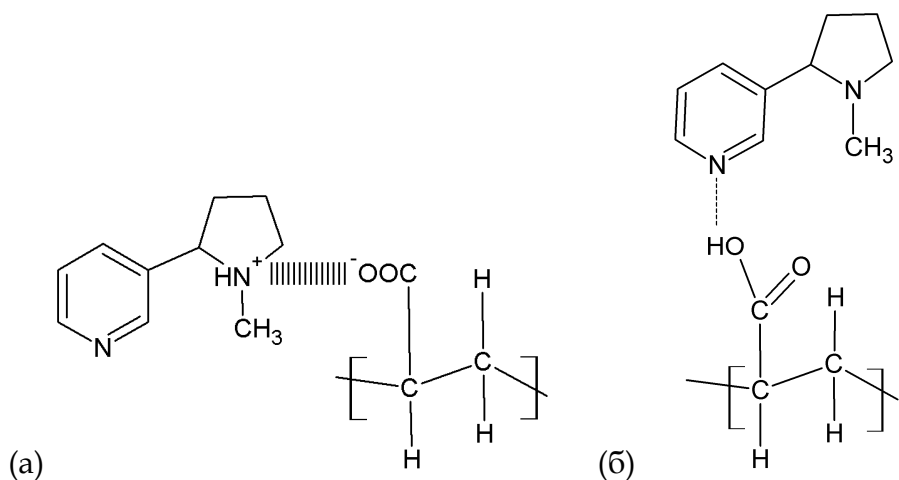
На основу добијених резултата, може се претпоставити да се молекул никотина адсорбује водоничном везом хоризонтално на површину таложног SiO_2 , при чему се она формира између хидроксилне силанол групе на SiO_2 и азотовог атома пиридинског прстена у молекулу никотина. Водонична веза се може успоставити између азота на пиролидинском прстену, али са много мањом вероватноћом [100]. На површини SiO_2 су присутне силанол групе

($\equiv\text{Si-OH}$), које су резултат хемисорпције водене паре из ваздуха, што модификује површину SiO_2 [103,104]. На слици 77 је представљен начин везивања молекула никотина на SiO_2 грађењем водоничне везе између атома азота пиридинског прстена и изоловане $-\text{OH}$ силанол групе SiO_2 .



Слика 77. Схематски приказ везивања молекула никотина на површину таложног SiO_2 водоничном везом

Због већег афинитета азотовог атома на пиролидинском прстену да се протонизује, а азота на пиридинском да гради водоничну везу, никотин се на хидрогел везује и електростатичким привлачењем (слика 78а) и водоничном везом (слика 78а) [57].



Слика 78. Схематски приказ везивања молекула никотина на хидрогел ПАА (а) електростатичким привлачењем (б) грађењем водоничне везе

Да би се успоставила веза између молекула никотина и површине адсорбента на приказани начин, потребне су одређене енергије активације, па се може претпоставити да је тип адсорпције никотина на зеолит и SiO_2 и апсорпције у хидрогел ПАА активирана адсорпција. Утврђен је пораст количине адсорбованог никотина са температуром у случају адсорпције никотина на све испитиване адсорбенте, што је такође примећено и код неких других порозних адсорбената, као што је активни угаљ [105]. Пораст количине адсорбованог никотина на овим адсорбентима се може објаснити порастом брзине продирања молекула никотина у поре адсорбента са порастом температуре, због смањења вискозности раствора.

Кинетички модел адсорпције никотина из воденог раствора на зеолиту USY, таложном SiO_2 и апсорпције у хидрогел ПАА одређен је применом методе уклапања у реакционе моделе. Добијени су различити модели за адсорпцију и апсорпцију никотина. У табели 25 су представљени кинетички

модели и кинетички параметри испитиваних процеса адсорпције и апсорпције никотина.

Табела 25. Кинетички модели и кинетички параметри испитиваних процеса адсорпције и апсорпције никотина добијени применом методе уклапања у реакционе моделе

Процес	Модел	$E_{a,M}$ (kJ/mol)	$\ln A_M$ (min ⁻¹)
изотермна адсорпција никотина на зеолиту USY	R2	27 ± 2	7.3 ± 0.5
изотермна адсорпција никотина на таложни SiO ₂	R3	20 ± 0.3	2.8 ± 0.1
изотермна апсорпција никотина у хидрогел PAA	D2	10 ± 3	-1.7 ± 0.7

Из табеле се види да су добијени кинетички модел и кинетички параметри при адсорпцији никотина из воденог раствора на различите адсорбенте различити. За адсорпцију никотина на зеолиту је добијена највећа енергија активације, док је за апсорпцију никотина у хидрогел PAA добијена најмања енергија активације. Такође, вредност кинетичког параметра $\ln A_M$ је највећа за адсорпцију никотина на зеолиту, а најмања за апсорпцију никотина у хидрогел PAA. Вредности кинетичких параметара за адсорпцију никотина на таложном SiO₂ се налазе између вредности за адсорпцију на зеолиту USY и хидрогелу. На основу ових резултата представљених у табели 25 може се претпоставити да су кинетички параметри и добијени кинетички модел повезани са порозном структуром адсорбента.

Порозна структура зеолита може да се моделује системом сферних пора-шупљина са једнаким ефективним пречником, које су међусобно повезане. Уколико претпоставимо да се поре зеолита се пуне слој по слој

адсорбованим никотином, пораст количине адсорбованог никотина доводи до смањења површине граничне фазе зеолит-никотин. На основу утврђеног модела порозне структуре зеолита следи да је специфична површина интеракције пре адсорпције никотина S_0 дата изразом:

$$S_0 = n4\pi R_0^2 \quad (211)$$

где је n број сферних пора по јединици масе зеолита и R_0 је полупречник поре зеолита пре адсорпције.

Имајући у виду предложен модел порозне структуре зеолита, полупречник сферне поре зеолита у одређеном времену адсорпције је једнак:

$$R_t = R_0 - k_c t \quad (212)$$

где је k_c константа брзине повећања полупречника граничног слоја. На основу тога, следи да је специфична површина адсорционе фазе интеракције у неком времену t , S_t , дата изразом:

$$S_t = n4\pi R_t^2 \quad (213)$$

где је степен адсорпције дат изразом:

$$\alpha = \frac{n4\pi R_0^2 - n4\pi R_t^2}{n4\pi R_0^2} \quad (214)$$

тј.,

$$\alpha = \left(1 - \frac{R_t^2}{R_0^2}\right) \quad (215)$$

Заменом R_t вредности из једначине (212) са $R_0 - k_c t$, добија се следеће:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/2}\right] = \frac{k_c}{R_0} t \quad (216)$$

тј.,

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/2}\right] = k_M t \quad (217)$$

где је:

$$k_M = k_c / R_0 \quad (218)$$

Ако претпоставимо да порозна структура зеолита може да се опише порама сферног облика, које су међусобно повезане и у току адсорпције се попуњавају слој по слој, онда би кинетика адсорпције била описана једначином (218). Пошто је једначина (218) идентична са интегралним обликом реакционог модела R2, који је добијен за адсорпцију никотина на USY зеолиту применом методе уклапања у реакционе моделе, могуће је тврдити да је предложен модел реалан.

Главни ступњеви у механизму адсорпције никотина на зеолиту су: дифузија молекула никотина из спољашњег раствора до површине адсорбента, дифузија молекула никотина кроз пору зеолита до адсорпционог центра, брза адсорпција никотина на зеолиту, формирање дводимензионалних кластера „флекса“ са везаним никотином, формирање континуалног слоја граничне фазе у порама зеолита са структуром другачијом од течног никотина, смањење површине фазе граничне интеракције и завршетак адсорпције комплетним попуњавањем пора зеолита.

Код таложног SiO_2 се може претпоставити порозни систем, који се разликује од модела порозног система зеолита. Структура таложног SiO_2 је глобуларна и између глобула се налазе широке сферне поре, које се сужавају у току адсорпције. Овом моделу структуре одговара и другачији кинетички модел и енергија активације. У току адсорпције, поре се сужавају, њихова запремина се смањује и граница фаза се помера у три димензије. Претпоставимо да се адсорпција дешава на површини зида поре полупречника R . Запремина поре је дата изразом:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (219)$$

А површина изразом:

$$S = 4\pi R^2 \quad (220)$$

Ако претпоставимо униформну расподелу адсорпционих центара, брзина адсорпције је пропорционална запремини V . Као резултат тога у току адсорпције смањује се запремина граничне фазе интеракције са временом у складу са једначином:

$$-\frac{dV}{dt} = k_0 S = k_0 (4\pi R^2) \quad (221)$$

где је k_0 константа. Пошто је $R = (3V/4\pi)^{1/3}$, онда је:

$$-\frac{dV}{dt} = 4\pi k_0 \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{2/3} = k V^{2/3} \quad (222)$$

где је $k = 4k_0\pi(3/4\pi)^{2/3}$ константа.

Ако запремину сфере изразимо преко полупречника, добија се израз:

$$-\left(\frac{d(4/3)\pi r^3}{dr}\right)\left(\frac{dr}{dt}\right) = -4\pi r^2 k_0 = 4\pi r^2 \left(\frac{dr}{dt}\right) \quad (223)$$

ШТО ДОВОДИ ДО:

$$-\frac{dr}{dt} = k_0 \quad (224)$$

Интеграцијом израза (224), добија се:

$$V_0^{1/3} - V^{1/3} = \frac{kt}{3} \quad (225)$$

која представља једноставан модел базиран на геометријским карактеристикама при чему је брзина адсорпције моделована са моделом реакционог реда 2/3 и где је брзина реакције одређена променом запремине сфере.

Узимајући у обзир да степен адсорпције α , може да се изрази као:

$$\alpha = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad (226)$$

Комбиновањем једначина (225) и (226) добија се:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k't \quad (227)$$

где је $k' = k/3V_0^{1/3}$.

Ако претпоставимо да важи предложени модел порозне структуре таложног SiO_2 , који се састоји из глобула, између којих се формирају сферне поре на чијим зидовима се адсорбује никотин, онда би једначина (227) описивала кинетику адсорпције никотина. Пошто је та једначина идентична са интегралним обликом модела R3, а он је добијен применом методе уклапања у реакционе моделе за адсорпцију никотина на SiO_2 , то потврђује да предложени модел.

Код хидрогела, можемо претпоставити другачији порозни систем који садржи полимерну мрежу хидрогела са полимерним ланцима. Између полимерних ланаца су поре облика цеви, тј. цилиндра. Ако претпоставимо да се молекули никотина везују на омотач цилиндра, брзина апсорпције никотина ће да опада са порастом дебљине слоја везаног никотина. Нека је кинетика апсорпције никотина одређена дифузијом молекула никотина кроз омотач цилиндра, при чему је дебљина омотача цилиндра x једнака:

$$x = R(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) \quad (228)$$

где је R полупречник цилиндра.

Први *Fick*-ов закон за радијалну дифузију у цилиндар гласи:

$$c_{(r)} = \frac{c_1 \ln\left(\frac{b}{r}\right) + c_2 \ln\left(\frac{r}{a}\right)}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (229)$$

где је $c_{(r)}$ концентрација реактанта у положају r ($a < r < b$), c_1 концентрација молекула који дифундује на површину цилиндра $r=a$ и c_2 концентрација молекула која дифундује на површину цилиндра са везаним слојем молекула

воде $r=b$. Апсорпција се дешава много брже од дифузије, па је $c_1 \sim 0$. Тада израз (229) прелази у:

$$c_{(r)} = \frac{c_2 \ln\left(\frac{r}{a}\right)}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (230)$$

Диференцирањем израза (230) по r при услову да је $r=a$, добија се:

$$\frac{dc}{dr} = \frac{c_2}{a \ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (231)$$

Пошто је $a=R-x$ и $b=R$, добија се:

$$\frac{dc}{dr} = \frac{c_2}{(R-x) \ln\left(\frac{R}{R-x}\right)} \quad (232)$$

Брзина напредовања реакционе зоне је дата изразом:

$$\frac{dx}{dr} = \frac{D}{\varepsilon} \frac{dc}{dr} \quad (233)$$

где је D дифузиони коефицијент, ε параметар који зависи од молекулске масе продукта реакције и стехиометријских коефицијената. Комбиновањем формула (232) и (233) добија се:

$$\frac{dx}{dr} = \frac{k}{(R-x) \ln\left(\frac{R}{R-x}\right)} \quad (234)$$

где је $k=Dc_2/\varepsilon$. Комбиновањем израза (234) и (228) добија се:

$$\frac{dx}{dr} = \frac{k}{(1-\alpha)^{1/2} \ln(1-\alpha)^{1/2}} \quad (235)$$

Диференцирањем израза (228) добија се:

$$dx = \frac{R}{2(1-\alpha)^{1/2}} d\alpha \quad (236)$$

и убацивањем (236) у једначину (235) добија се израз:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{k'}{\ln(1-\alpha)} \quad (237)$$

у коме је $k' = 4k/R^2$. Ако важи претпостављени модел порозне структуре и апсорпције молекула никотина у хидрогел, тада се кинетика може описати једначином (237), која је аналогна једначини реакционог модела D2.

Претпостављена је различита порозна структура за испитиване адсорбенте и на основу ње су добијени различити кинетички модели, који се слажу са моделима кинетике адсорпције никотина, добијеним методом уклапања у реакционе моделе. Моделна енергија активације је различита за адсорпцију и апсорпцију никотина на испитиваним адсорбентима и хидрогелу. Највећа је у случају адсорпције никотина на зеолит, који има уске сферне поре, а најмања у случају апсорпције никотина у хидрогел који има најшире поре, које се формирају између полимерних ланаца хидрогела. Вредност енергије активације која је добијена за адсорпцију никотина на таложном SiO₂, је између вредности енергије активације за адсорпцију никотина на зеолиту и хидрогелу. Порозни систем таложног SiO₂ је представљен моделом са глобулама, између којих су сферне поре, које су средњих димензија, поредећи са димензијама пора зеолита и хидрогела.

У циљу утврђивања утицаја структуре адсорбента на кинетику адсорпције никотина, испитано је постојање линеарне корелације између енергије активације адсорпције никотина и примарних структурних параметара: специфичне површине S (m^2/g), специфичне запремине V_p (cm^3/g) и средњег дијаметра поре D_p (nm). У табели 26 су дати примарни структурни параметри испитиваних адсорбената и моделне енергије активације.

Табела 26. Вредности структурних параметара испитиваних адсорбената и одговарајуће моделне енергије активације

адсорбент	S (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	E_M (kJ/mol)
зеолит USY	600	0.38	0.87	27
таложни SiO_2	160	0.48	12.0	20
хидрогел PAA	-	113	28.4	10

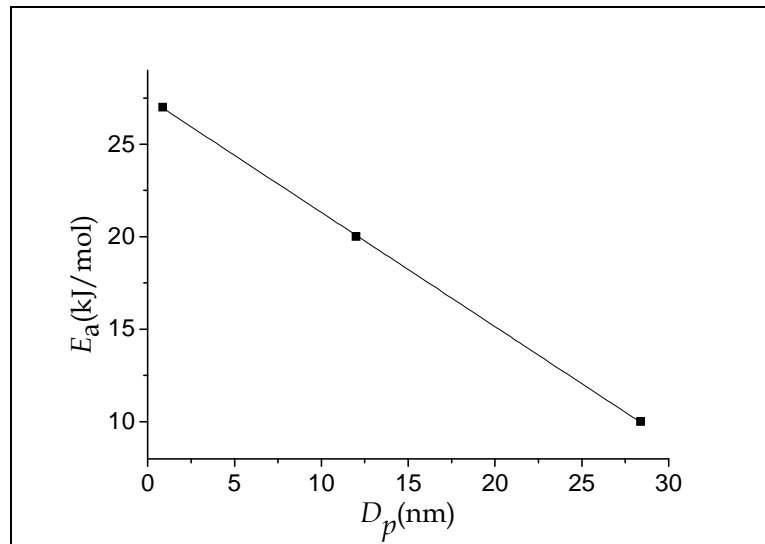
Вредност специфичне запремине од $113 \text{ cm}^3/\text{g}$ израчуната је из степена бубрења хидрогела полиакрилне киселине на 25° у дестилованој води [106].

На основу података приказаних у табели 26 види се да зеолит има највећу специфичну површину, најмању специфичну запремину и најуже поре. За адсорпцију никотина на USY зеолит потребна је највећа енергија активације. Хидрогел PAA има највећу специфичну запремину и најшире поре. За апсорпцију никотина у хидрогел PAA потребна је најмања енергија активације.

Утврђено је да постоји линеарна корелација између енергије активације адсорпције и средњег дијаметра поре са високим степеном корелације и она може да се представи изразом:

$$E_a (kJ / mol) = 27.5 - 0.62 D_p (nm) \quad R=0.9999 \quad (238)$$

Добијена зависност између енергије активације адсорпције и средњег дијаметра поре адсорбената представљена је на слици 79.



Слика 79. Зависност енергије активације адсорпције никотина од дијаметра поре испитиваних адсорбената

Добијени резултати указују да је енергија активације за адсорпцију и апсорпцију никотина на различитим адсорбентима и хидрогелу повезана са средњим дијаметром поре адсорбента. Што су поре шире, нижа је активациона енергија адсорпције никотина. Код ужих пора, као што је случај код зеолита типа USY, за адсорпцију никотина потребна је виша енергија активације. Разлог за то је у томе што у ужим порема долази до промене стања везаног никотина, а у ширим је стање везаног никотина приближније никотину у раствору, тј. течном никотину.

Енергије активације адсорпције и апсорпције никотина на испитиваним адсорбентима и хидрогелу су различите због различите порозне структуре и повезане су са средњим дијаметром пора.

Применом диференцијалне изоконверзионе методе добијено је да енергија активације на различити начин зависи од степена адсорпције никотина на зеолиту, таложном SiO_2 и хидрогелу РАА.

У случају адсорпције никотина на зеолит USY, добијено је да је вредност активационе енергије практично независна од степена адсорпције никотина из чега се може закључити да је кинетика адсорпције никотина на USY зеолиту потпуно одређена елементарним, једностепеним процесом. Пошто је добијена вредност активационе енергије у сагласности са моделном енергијом активације, може се закључити да се кинетика адсорпције никотина на зеолиту може описати претпостављеним моделом, по коме је кинетика одређена брзином померања граничног слоја адсорпционе фазе у порама зеолита. С обзиром на утврђену хетерогеност граничне површине зеолит-раствор никотина, чињеница да је добијена вредност активационе енергија константна са променом степена адсорпције, може да се објасни тиме, што опадање топлоте адсорпције са порастом степена адсорпције прати пораст вредности суме енергија активације, које су потребне за раскидање веза између молекула никотина и окружујућих молекула никотина и воде у раствору.

На основу добијене зависности активационе енергије од степена адсорпције и појаве компензационог ефекта код адсорпције никотина на SiO_2 и апсорпције никотина у хидрогел РАА, може се закључити кинетичка сложеност механизма адсорпције на поменути адсорбентима.

Код адсорпције никотина на таложном SiO_2 добијена зависност енергије активације од степена адсорпције, као и постојање компензационог ефекта, доводи у сумњу могуће објашњење кинетике адсорпције никотина као кинетике контролисане брзином смањења запремине граничне фазе интеракције. Константна вредност енергије активације у целој области степена адсорпције, која одговара моделној вредности потврдила би модел добијен методом уклапања у реакционе моделе. Добијене вредности активационе енергије $E_{a,\alpha}$ изоконверзионом методом само у области нижих вредности степена адсорпције никотина, тј. $\alpha \leq 0.3$ су у сагласности са моделним вредностима.

Имајући у виду да енергија активације адсорпције зависи од топлоте адсорпције никотина, на основу облика зависности активационе енергије од степена адсорпције, може се закључити да је гранична фаза SiO_2 - раствор никотина енергетски хетерогена, тј. на SiO_2 постоје адсорпциони центри са различитом енергијом активације и расподелом енергије активације. Никотин се адсорбује на глобулама SiO_2 и попуњава његове поре.

Добијена зависност енергије активације од степена апсорпције никотина у хидрогел је само при $\alpha \geq 0.6$ у сагласности са моделном вредности. На основу добијене зависности енергије активације од степена апсорпције, може се претпоставити да је гранична фаза хидрогел - раствор никотина енергетски хетерогена. Може се претпоставити да на хидрогелу, као и на SiO_2 постоје активни центри са различитом енергијом активације и расподелом енергије активације, при чему су активни центри са нижим топлотама адсорпције више заступљени и учествују у апсорпцији у области ниских степени апсорпције. Вредност кинетичког параметра $\ln A$ опада са степеном апсорпције и како је она пропорционална масеној концентрацији

активних центара, то објашњава присуство компензационог ефекта. Активни центри са високим топлотама адсорпције, којих има мање, учествују у адсорпцији при високим степенима адсорпције и при томе се добијају ниже вредности енергије активације.

Зависност енергије активације од степена адсорпције за испитиване процесе зависи од структурних својстава површине и хемије површине адсорбента. У овом раду није испитивана хемија површине, али је испитиван утицај примарних структурних параметара на кинетику адсорпције и апсорпције никотина. Пошто је утврђено да је енергија активације у линеарној корелацији са дијаметром пора, енергетска хетерогеност се може повезати са расподелом величине дијаметра пора.

Пошто се код адсорбената таложног SiO_2 и хидрогела РАА претпоставља присуство адсорпционих центара различитих специфичних енергија активације, ради одређивања облика енергетске хетерогености, одређене су функције расподеле густина вероватноће енергије активације. На основу облика функције расподеле густина вероватноће енергије активације уврђено је да су процеси адсорпције никотина на таложном SiO_2 и хидрогелу РАА кинетички сложени.

На основу добијених резултата може се претпоставити да се кинетика адсорпције никотина на таложном SiO_2 и апсорпције никотина у хидрогел РАА може описати кинетичким моделима добијеним методом уклапања у реакционе моделе, јер се у оба случаја на функцији расподеле густина вероватноће енергије активације уочава уска расподела енергија и добро дефинисане вредности највероватније енергије активације блиске моделним вредностима.

Пошто је утврђено да је тип адсорпције никотина на зеолит, таложни SiO_2 и апсорпције у хидрогел РАА активирана адсорпција, то значи да се при адсорпцији молекула никотина на испитиване адсорбенте формира активирани комплекс. Такође, утврђено је и присуство компензационог ефекта, тј. линеарна зависност између кинетичког параметра $\ln A$ и енергије активације адсорпције никотина на испитиваним адсорбентима, које је повезано са структуром адсорбента. У складу са тим, формирање активираниог комплекса приликом адсорпције никотина се може објаснити применом *Larsson*-овог модела селективног преноса енергије (*CET модел*) [107]. По *Larsson*-овом моделу приликом интеракције молекула никотина са адсорбентом, постојање компензационог ефекта и формирање активираниог комплекса је последица преноса одређене количине вибрационе енергије са „енергетског резервоара“ адсорбента на молекул никотина, у циљу формирања активираниог комплекса.

Може се претпоставити да се молекул никотина може моделовати сумом нормалних осцилатора са одређеним вредностима вибрационих фреквенција. Молекул се претвара у активирани комплекс када прими потребну количину вибрационе енергије (енергију активације), која одговара енергији потребној за побуђивање одређене осцилације. Приликом формирања активираниог комплекса дешавају се вибрационе промене, које су повезане са променама локализације енергије на дефинисаним везама у молекулу, нормалном осцилатору [107].

У складу са *Larsson*-овим моделом селективног преноса енергије [107], постојање компензационог ефекта указује на то да је брзина формирања активираниог комплекса одређена ефективношћу преноса енергије са молекула адсорбента на молекуле никотина који се адсорбују. Тај трансфер се

дешава резонанцијом између одређеног вибрационог мода молекула адсорбента (ω) у околини молекула који се адсорбује, и специфичног вибрационог мода (ν) молекула никотина који се адсорбује, што деформише молекулу у смислу структуре и преводи га у активирано стање. Ако третирамо овај резонантни систем као класичан, принудни, пригушени, хармонијски осцилатор, добија се емпиријска *Arrhenius*-ова једначина:

$$\ln k = \ln A + \frac{\omega}{\nu^2 - \omega^2} \left[\pm \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{\nu\omega}{2(\nu^2 - \omega^2)} \right] \frac{\sum_i \Delta E_i}{Nhc} - \frac{E_a}{RT} \quad (239)$$

где је $\Delta E_i = h\nu_i$, прираштај енергије између два нивоа n_i и n_{i+1} , h је *Planck*-ова константа и c је брзина светлости.

Како је $n \sum_i \Delta E_i = E_a$ једначина (239) може да се напише у следећој форми:

$$\ln k = \ln A + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ic}} - \frac{1}{T} \right) \quad (240)$$

где је:

$$T_{ic} = \frac{Nhc}{R} \frac{\nu^2 - \omega^2}{\omega} \frac{1}{\pm \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{\nu\omega}{2(\nu^2 - \omega^2)}} \quad (241)$$

У условима резонанције $\omega = \nu$, једначина (241) може да се трансформише у:

$$T_{ic} = \frac{Nhc\nu}{2R} \quad (242)$$

тј., $T_{ic} = 0.715 \nu$, где је ν дато у cm^{-1} и T_{ic} у К. Израчунавање изокинетичке температуре је базирано на познатој вредности нагиба компензационог ефекта, тј. параметра b из једначине:

$$\ln A = bE_a + c \quad (243)$$

Вредност изокинетичке температуре је дата изразом:

$$T_{ic} = \frac{1000}{R \cdot b} \quad (244)$$

Када је вредност T_{ic} позната, из релације $T_{ic} = 0.715\nu$, може се израчунати таласни број резонантне вибрационе фреквенције у молекулу никотина, при којој се дешава трансфер енергије са молекула адсорбента. Пронађено је да та фреквенција износи $\nu = 324 \text{ cm}^{-1}$, што одговара торзионој вибрацији пирролидинског прстена [108]. Пренос енергије са адсорбента на молекул никотина се дешава када дође до резонанције између ове фреквенције и вибрационе фреквенције решетке, тј. прстена улазног отвора зеолита, која износи од $300\text{-}420 \text{ cm}^{-1}$ у зависности од типа зеолита, тј. односа Si/Al [109]. Код зеолита USY вибрациона фреквенција која потиче од вибрације решетке прстена улазног отвора зеолита износи 383 cm^{-1} [109]. Код таложног SiO_2 одговарјућа вибрациона фреквенција износи 378 cm^{-1} [110]. При успостављању резонанције између вибрационе фреквенције у молекулу никотина од 324 cm^{-1} и вредности пертурбоване вибрационе фреквенције од 374 cm^{-1} , која потиче од карбоксилатног јона COO^- и резултат је купловања две савијајуће вибрационе фреквенције C-C-O и O-C-O код хидрогела PAA, долази до апсорпције никотина у хидрогел [111].

У случају да важи овај модел, вредност енергије активације би била квантована и предодређена бројем вибрационох кваната, који се преносе са молекула адсорбента на молекуле никотина, који се адсорбују и може да се изрази као:

$$\frac{E_a - RT}{n} = \nu + \nu xn \quad (245)$$

где је x параметар анхармоничности и n број вибрационих кваната. Када је E_a вредност активационе енергије позната, могуће је одредити вредности n и x коришћењем једначине (245). Добијене вредности n и x за испитиване процесе су дате у табели 27.

Табела 27. Вредности параметара n и x за процесе адсорпције и апсорпције никотина

Процес	n	x
изотермна адсорпција никотина на USY	7	-0.015
изотермна адсорпција никотина на SiO ₂	5	-0.021
изотермна апсорпција никотина у хидрогел PAA	2	-0.017

Енергија активације је квантована и различите вредности енергије активације могу да се објасне различитом потребном количином вибрационе енергије, тј, бројем квантова енергије, који су потребни да се молекул никотина преведе у активирани комплекс. Активација молекула никотина се дешава помоћу селективног трансфера енергије резонантном интеракцијом између специфичних вибрационих модова молекула адсорбента и специфичних вибрационих модова молекула никотина.

На основу добијених резултата испитивањем изотермне и неизотермне кинетике десорпције никотина са таложног SiO_2 и ослобађања никотина из хидрогела РАА утврђено је следеће:

А) Изотермна кинетика десорпције никотина са таложног SiO_2 , изотермна кинетика ослобађања никотина из хидрогела, као и неизотермна кинетика десорпције никотина са таложног SiO_2 су одређене брзином смањења запремине граничне фазе адсорбент са везаним никотином-раствор никотина и могу да се опишу истим моделом R3. Код неизотермне кинетике десорпције је утврђено да се разликују вредности кинетичких параметара, које су добијене при различитим брзинама загревања.

Б) Утврђено је да енергија активације десорпције зависи од степена десорпције на различити начин код испитиваних система. Код изотермне десорпције никотина са SiO_2 добијено је да је енергија активације углавном независна од степена десорпције тј., мало се мења у уском интервалу области енергије активације. У случају неизотермне десорпције никотина са SiO_2 и изотермног ослобађања никотина из хидрогела РАА добијено је да се енергија активације мења са променом степена десорпције, што указује на то да је површина граничне фазе интеракције енергетски хетерогена и да су испитивани процеси кинетички сложени.

Утврђени модели изотермне и неизотермне десорпције никотина са SiO_2 и изотермног ослобађања никотина из РАА хидрогела, као и вредности кинетичких параметара су дати у табели 28.

Табела 28. Вредности кинетичких параметара десорпције никотина добијених применом методе уклапања у реакционе моделе за испитиване процесе

Процес	Модел	$E_{a,M}$ (kJ/mol)	$\ln A_M$ (min ⁻¹)
изотермна десорпција никотина са SiO ₂	R3	50 ± 3	10.0 ± 0.9
изотермно ослобађање никотина из хидрогела PAA	R3	28 ± 1	8 ± 1
неизотермна десорпција никотина са SiO ₂	R3	60.3 ± 0.6	15.1 ± 0.7

Поређењем модела и вредности кинетичких параметара за изотермну кинетику десорпције никотина са SiO₂ и изотермно ослобађање никотина из PAA хидрогела, може се уочити да је добијен исти кинетички модел и различите вредности кинетичких параметара. Исти кинетички модел добијен за обе испитиване изотермне кинетике: изотермну десорпцију никотина са SiO₂ и изотермно ослобађање никотина из хидрогела PAA, одговара истом начину пражњења пора SiO₂ и хидрогела PAA које су напуњене адсорбованим никотином.

У току десорпције поре се слојевито празне, тј. десорпција се врши слој по слој, граница фаза се помера у три димензије и запремина граничне фазе се смањује. Брзина десорпције је моделована брзином смањења запремине сфере. Кинетици десорпције никотина по предложеном моделу одговара једначина $[1-(1-\alpha)^{1/3}] = k_M t$, која представља интегрални облик модела R3. Пошто је методом уклапања у реакционе моделе добијен модел R3, то потврђује претпостављени модел десорпције за оба система.

Пошто је утврђено да постоји линеарна корелација између енергије активације адсорпције никотина и средњег дијаметра поре адсорбента, испитан је утицај примарних структурних параметара на изотермну кинетику десорпције никотина, тј. испитано је постојање линеарне

корелације између енергије активације десорпције никотина и средњег дијаметра поре адсорбента D_p (nm).

На основу података приказаних у табели 28 и табели 26 види се да је за изотермну десорпцију никотина са SiO_2 потребна већа енергија активације, него за изотермну ослобађање никотина из хидрогела РАА, при чему SiO_2 има поре мањег дијаметра од пора хидрогела РАА. Са повећањем дијаметра поре, смањује се енергија активације десорпције, при чему се корелација између енергије активације десорпције и средњег дијаметра поре може представити изразом:

$$E_a (\text{kJ/mol}) = 66.1 - 1.34D_p (\text{nm}) \quad (246)$$

Енергије активације десорпције никотина на испитиваним адсорбентима су различите због различите јачине интеракције између никотина и адсорционог центра на адсорбенту и повезане су са средњим дијаметром пора. Што је пора шира, стање везаног никотина је приближније стању у раствору никотина, тј. течном никотину, док је у ужим порама стање везаног никотина другачије од течног никотина. То значи да у порама таложног SiO_2 има мање течног никотина, него у порама хидрогела РАА. Енергија активације код изотермне десорпције никотина са таложног SiO_2 је блиска топлоти кондензације никотина од 51.6 kJ/mol [97].

Добијено је да је енергија активације десорпције зависи од степена десорпције на различити начин код изотермне десорпције никотина са SiO_2 и изотермног ослобађања никотина из хидрогела РАА.

Испитивањем зависности енергије активације од степена десорпције код изотермне десорпције никотина са таложног SiO_2 добија се да се енергија

активације мења у уском интервалу енергија (40 kJ/mol - 50 kJ/mol). На основу добијених резултата закључено је да на SiO₂ постоје две врсте десорпционих центара са различитом енергијом активације и на које су молекули никотина везани на два различита начина, водоничном везом између водоника из силанолне -ОН групе на површини силицијум диоксида и N-атома из пиридинског прстена молекула никотина и кондензацијом молекула никотина [97]. На основу добијеног облика функције расподеле густине вероватноће енергије активације, на којој се уочава један карактеристичан облик са добро дефинисаним максимумом при $E_{a,\alpha} = 51$ kJ/mol, који је у доброј сагласности са моделном енергијом активације, може се тврдити да су десорпциони центри на које су молекули никотина везани кондензацијом у много већој мери заступљени, па се може тврдити да је површина граничне фазе хомогена и да важи претпостављени модел.

Поређењем резултата добијених за изотермну и неизотермну десорпцију никотина са SiO₂, из табеле 28 се види да је добијен исти кинетички модел. У оба случаја је добијено да је кинетика одређена брзином смањења запремине граничне фазе интеракције између SiO₂ са везаним никотином и раствора никотина. Вредности енергије активације и кинетичког параметра $\ln A_M$ су различите и добијене су више вредности за изотермну десорпцију никотина са SiO₂.

Пошто је добијен исти кинетички модел десорпције никотина и у изотермним и неизотермним условима, то одговара истом начину пражњења пора десорпцијом никотина. Пошто је добијени модел R3, десорпција никотина се дешава слојевито и кинетика десорпције је одређена смањењем запремине граничне фазе интеракције по једначини $[1-(1-\alpha)^{1/3}] = k_M t$, која представља интегрални облик модела R3.

Поређењем кривих зависности активационе енергије од степена десорпције никотина уочава различити облик ових зависности за изотермну и неизотермну десорпцију никотина са SiO_2 . Код неизотермне десорпције уочава се скоро линеаран пораст активационе енергије са порастом степена десорпције, за разлику од изотермне десорпције, где је енергија активације константна са порастом степена десорпције са малим одступањем у области ниских и високих степени десорпције.

На основу облика зависности активационе енергије од степена десорпције код изотермне десорпције никотина са SiO_2 се може закључити да је гранична фаза практично енергетски хомогена, тј. на SiO_2 постоје десорпциони центри са уском расподелом енергије активације, док код неизотермне десорпције никотина са SiO_2 , зависност енергије активације од степена десорпције, облик функције расподеле густине вероватноће енергије активације и присуство компензационог ефекта указују на хетерогеност граничне фазе интеракције и кинетичку сложеност процеса.

Пошто је утврђено да је десорпција активирана, тј. да се при десорпцији никотина са испитиваних адсорбената формира активиран комплекс, као и присуство компензационог ефекта, формирање активираног комплекса приликом десорпције никотина се може објаснити применом *Larsson*-овог модела селективног преноса енергије [107]. По *Larsson*-овом моделу приликом интеракције адсорбованог молекула никотина са адсорбентом, постојање компензационог ефекта и формирање активираног комплекса је последица преноса одређене количине вибрационе енергије са „енергетског резервоара“ на адсорбовани молекул никотина, у циљу формирања активираног комплекса. Приликом формирања активираног

комплекса дешавају се вибрационе промене, које су повезане са променама локализације енергије на дефинисаним везама у молекулу никотина.

Пронађено је да вибрациона фреквенција при којој долази до резонанције и преноса енергије са адсорбента на адсорбовани молекул никотина, који се десорбује, у циљу формирања активационог комплекса, износи $\nu = 845 \text{ cm}^{-1}$, што одговара вибрацији пиридинског прстена од 842 cm^{-1} [113]. Пренос енергије са адсорбента на молекул никотина, који се десорбује, се дешава када ова фреквенција дође у резонанцију са вибрационом фреквенцијом деформације везе у силанолној ОН групи од 800 cm^{-1} код зеолита USY [109] и SiO_2 [112] и фреквенцијом од 804 cm^{-1} , која потиче од вибрационе фреквенције увртања везе између угљеника и водоника у CH_2 групи полимерног низа и истезања везе између два угљеника у C-COOH у хидрогелу PAA [114].

Добијене вредности броја вибрационих кваната n , које су потребне за десорпцију никотина са испитиваних адсорбената и фактори анхармоничности x за испитиване процесе су дати у табели 29.

Табела 29. Вредности n и x за процесе десорпције и ослобађања никотина

Процес	n	x
изотермна десорпција са SiO_2	5	-0.016
изотермно ослобађање из хидрогела PAA	3	-0.062
неизотермна десорпција са SiO_2	6	-0.010

Енергија активације је квантована и различите вредности енергије активације могу да се објасне различитом потребном количином вибрационе енергије, која је потребна да се молекул никотина трансформише у

активирани комплекс. Активација молекула никотина се дешава помоћу селективног трансфера енергије резонантном интеракцијом између специфичних вибрационих модова молекула адсорбента и специфичних вибрационих модова молекула никотина, који се десорбује.

Пошто је експериментално утврђено да су адсорпција или апсорпција и десорпција или ослобађање никотина са испитиваних адсорбената активирани, то значи да је механизам адсорпције/апсорпције и десорпције/ослобађања одређен формирањем активационог комплекса. Такође, утврђено присуство компензационог ефекта, значи да у оба случаја *Larsson*-ов модел селективног преноса енергије може да се користи да би се објаснио механизам адсорпције или апсорпције и десорпције или ослобађања никотина.

Молекул никотина може да се моделује сумом различитих осцилатора са карактеристичним вибрационим фреквенцијама. Адсорбент представља „енергетски резервоар“ и он има своје карактеристичне вибрационе фреквенције. У условима резонанције између одређене вибрационе фреквенције молекула никотина и одговарајуће вибрационе фреквенције адсорбента, долази до преноса енергије са адсорбента на молекул никотина који се адсорбује или десорбује и формира се активирани комплекс. Те вредности вибрационих фреквенција су различите за адсорпцију и за десорпцију. При формирању активираних комплекса од молекула никотина, који се преводи у активирано стање побуђују се различити вибрациони модови за адсорпцију или десорпцију адсорбованог никотина. Што је број формираних активираних комплекса већи, то је већа брзина адсорпције (апсорпције) или десорпције (ослобађања) никотина.

5. ЗАКЉУЧАК

Измерене су изотерме адсорпције никотина из воденог раствора на зеолиту USY на температурама 298 К, 311 К и 322 К. Утврђено је да се експерименталне изотерме адсорпције никотина на зеолиту типа USY могу:

а) описати *Freundlich*-овим адсорпционим моделом и б) да вредности *Freundlich*-ових коефицијентата K_F и n расту са порастом температуре. Израчунате су вредности изостерних топлота адсорпције, промене ентропије и *Gibbs*-ове слободне енергије. Утврђено је да вредности изостерних топлота адсорпције опадају са степеном адсорпције, а промене ентропије и *Gibbs*-ове слободне енергије расту са степеном адсорпције.

Закључено је да се молекули никотина адсорбују на зеолит USY у облику дводимензионалних кластера при $\theta < 0.7$, у којима имају ограничену слободу дводимензионалног кретања и у којима су локализовани, док се при $\theta \geq 0.7$ ствара тродимензионални слој са структуром другачијом од течног никотина – слабо кондензована фаза у којој је адсорбовани никотин делокализован.

Експериментално су одређене кинетичке криве изотермне адсорпције никотина из воденог раствора на зеолит USY ($T = 298$ К, 311 К и 322 К), на таложни силицијум диоксид ($T = 296$ К, 305 К и 313 К) и апсорпције никотина у хидрогел полиакрилне киселине ($T = 294$ К, 305 К и 314 К).

Утврђени су различити кинетички модели за адсорпцију никотина на различитим адсорбентима. Изотермна кинетика адсорпције никотина на зеолиту USY одређена је брзином смањења граничне површине (R2). Изотермна кинетика адсорпције никотина на таложном SiO₂ одређена је

брзином смањења запремине граничне фазе интеракције (R3), док је кинетика изотермне апсорпције никотина у хидрогел РАА одређена брзином дводимензионалне дифузије (D2). Одређене су вредности моделне енергије активације, које су различите за адсорпцију никотина на испитиваним адсорбентима. Највећа вредност моделне енергије активације од 27 kJ/mol је констатована за адсорпцију никотина на зеолиту, а најмања за апсорпцију у хидрогел 10 kJ/mol. За адсорпцију никотина на SiO₂ утврђена је вредност моделне енергије активације 20 kJ/mol.

Утврђено је да је адсорпција никотина на USY зеолиту кинетички елементарни процес, док су адсорпција никотина на SiO₂ и апсорпција у хидрогел РАА кинетички сложени процеси. Код адсорпције никотина на SiO₂ и апсорпције у хидрогел РАА, добија се у оба случаја облик функције густине расподеле енергије активације са уским интервалима расподеле и добро дефинисаним највероватнијим енергијама активације. Пошто су моделне вредности енергија активације блиске највероватнијим вредностима, кинетику адсорпције никотина на SiO₂ и апсорпцију у хидрогел РАА могуће је описати утврђеним моделима.

Утврђени кинетички модели су објашњени различитим механизмом адсорпције никотина на испитиваним адсорбентима.

Вредности енергије активације адсорпције су повезане са структурним параметрима и утврђено је да постоји линеарна корелација између енергије активације адсорпције и средњег дијаметра поре испитиваних адсорбената.

Експериментално су одређене кинетичке криве изотермне десорпције никотина адсорбованог на SiO₂ (T = 388 K, 403 K и 425 K) и ослобађања никотина из хидрогела РАА (T = 299 K, 303 K, 309 K, 314 K и 318 K).

Утврђено је да се изотермна десорпција никотина са SiO_2 и изотермно ослобађање никотина из хидрогела врше по истом кинетичком моделу смањења запремине граничне фазе интеракције (R3). Утврђене су различите моделне енергије активације. Виша вредност моделне енергије активације од 50 kJ/mol је одређена за изотермну десорпцију никотина са SiO_2 , а нижа вредност од 28 kJ/mol за изотермно ослобађање никотина из хидрогела РАА. Утврђено је да је изотермна десорпција никотина са SiO_2 кинетички елементаран процес, а изотермно ослобађање никотина из хидрогела РАА кинетички сложен процес. Показано је да се кинетика изотермног ослобађања никотина из хидрогела РАА може описати утврђеним моделом, јер је расподела енергија активације уска, а највероватнија енергија блиска моделној вредности. На основу утврђеног кинетичког модела закључено је да се десорпција никотина са SiO_2 и ослобађање из хидрогела РАА врши слојевитим пражњењем пора по геометријском моделу смањења запремине сфере.

Експериментално су одређене кинетичке криве неизотермне десорпције никотина са SiO_2 ($\beta = 5, 10$ и 20 K/min). Утврђено је да је кинетика неизотермне десорпције никотина са таложног SiO_2 одређена брзином смањења запремине граничне фазе интеракције (R3). Одређене су вредности моделне енергије активације у интервалу $56.9 - 60.3 \text{ kJ/mol}$ при испитиваним брзинама загревања. Утврђено је да је неизотермна десорпција никотина са SiO_2 кинетички сложен процес. Утврђени кинетички модел објашњен је механизмом десорпције никотина са SiO_2 , који одговара слојевитом пражњењу пора по геометријском моделу смањења запремине сфере.

Показано је да се кинетика десорпције никотина са SiO_2 у изотермним и неизотермним условима дешава по истом кинетичком моделу.

Показано је да формирање активираниог комплекса при адсорпцији и десорпцији никотина може да се објасни применом генерализованог *Larsson*-овог модела селективног преноса енергије. При адсорпцији или десорпцији никотина са испитиваних адсорбената долази до превођења молекула никотина у активирано стање, преносом енергије са адсорбента „енергетског резервоара“ на молекул никотина, који се адсорбује или десорбује, при чему се побуђују различити вибрациони модови за адсорпцију или десорпцију молекула никотина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dollery S.C., *Therapeutic Drugs*, Churchill Livingstone, Edinburgh, 1991, pp. N65–N72.
2. Graton J., Van Morik T., Price S. L., Interference between the hydrogen bonds to the two rings of nicotine, *Journal of American Chemical Society* 125 (2003) 5988-5997.
3. Arena J.M., Drew R.H., *Poisoning: Toxicology*, Springfield, Thomas, 1986.
4. Olson K.R., *Poisoning and Drug Overdose*, Mac Graw-Hill, 2006.
5. Hirschhorn H., *Evolution of the Tobacco Industry Positions on Addiction to Nicotine*. Report Prepared for the Tobacco Free Initiative. World Health Organization; WHO Press, 2008. Geneva. Available at: <http://www.who.int/tobacco/resources/publications/Tobacco%20Industry%20Interference-FINAL.pdf>.
6. Cheng Y., Li H.L., Wang H.F., Sun H.F., Liu Y.F., Peng S.X., Liu K.X., Guo Z.Y., Inhibition of nicotine-DNA adduct formation in mice by six dietary constituents, *Food and Chemical Toxicology* 41 (2003) 1045–1050.
7. U.S. Environmental Protection Agency, Water Security Division; *Water Sentinel Online Water Quality*, Monitoring as Indicator of Drinking Water Contamination, Version 1.0 December 12, 2005, Washington DC 20460, EPA 8,7 – D – 05 - 002.

8. Wang S.N., Xu P., Tang H.Z., Meng J., Liu L.X., Huang J., Chen H., Du Y., Blankespoor H.D., Biodegradation and detoxification of nicotine in tobacco solid waste by a *Pseudomonas* sp., *Biotechnology Letters* 26 (2004) 1493–1496.
9. Buerge I.J., Kahle M., Buser H.R., Muller M.D., Poiger T., Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: application as chemical markers for domestic wastewater, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 6354–6360.
10. Schwarzbauer J., Heim S., Brinker S., Littke R., Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill, *Water Research* 36 (2002) 2275–2287.
11. Sanderson H., Thomsen M., Comparative analysis of pharmaceuticals versus industrial chemicals acute aquatic toxicity classification according to the United Nations classification system for chemicals. Assessment of the (Q)SAR predictability of pharmaceuticals acute aquatic toxicity and their predominant acute toxic mode-of-action, *Toxicology Letters* 187 (2009) 84–93.
12. Dani J.A., Ji D., Zhou F.M., Synaptic plasticity and nicotine addiction, *Neuron* 31 (2001) 349–352.
13. Novotny T.E., Zhao F., Consumption and production waste: another externality of tobacco use, *Tobacco Control* 8 (1999) 75–80.
14. Buckingham S.D., Jones A.K., Brown L.A., Sattelle D.B., Nicotinic acetylcholine receptor signaling: roles in Alzheimer's disease and amyloid neuroprotection, *Pharmacological Reviews* 61 (2009) 39–61.
15. Cheng Y.-H., Watts P., Hinchcliffe M., Hotchkiss R., Nankervis R., Faraj N.F., Smith A., Davis S.S., Illum L., Development of a novel nasal nicotine

- formulation comprising an optimal pulsatile and sustained plasma nicotine profile for smoking cessation, *Journal of Control Release* 79 (2002) 243–254.
16. Yu-Hui C., P. Watts, M. Hinchcliffe, R. Hotchkiss, R. Nankervis, N.F. Faraj, A. Smith, S.S. Davis, L. Illum, *Journal of Controlled Release* 79 (2002) 243–254
17. Duong D. Do., *Adsorption analysis. Equilibria and kinetics, Series on chemical engineering*, Imperial college press, London, 1998.
18. Kolar-Anić Lj., *Osnove statističke termodinamike*, Univerzitetska štampa, Beograd, 2000.
19. Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society* 40 (1918) 1361–1403.
20. Vimonsesa V., Lei S., Jin B, Chow C.W.K., Saint C., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 354–364.
21. Freundlich H., Adsorption solution, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57 (1906) 384-470.
22. Sips R., On the Structure of a Catalyst Surface, *Journal of Chemical Physics* 16 (1948) 490-495.
23. Temkin M. J., Pyzhev V., Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physicochimica USSR* 12 (1940) 217- 222.
24. Redlich O., Peterson D. L., A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry* 63 (1959) 1024-1026.

25. Giles C. H., D'Silva A. P., Easton I. A., A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, Part II. Experimental Interpretation, *Journal of Colloid and Interface Science* 47, June 3 (1974) 766-778.
26. Giles C. H., Mac Ewans T. H., Nakhwa S. N., Smith D., Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *Journal of Chemical Society* (1960) 3973-3993.
27. O'Connor G. A., Wierenga P. J., Cheng H. H., Doxtader K. G., Movement of 2,4,5-T through large soil columns, *Soil Science* 130 (3) (1980) 157-161.
28. Adamson A. W., Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Sixth Edition 1997, John Willey & Sons, Inc. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.
29. Borekov G. K., *Geterogennyi kataliz*, Nauka, Moskva, 1988.
30. Peppas N.A., Mikos A.G., Preparation methods and structure of hydrogels, in: N.A. Peppas (Ed.), *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL, 1986, pp. 2-23.
31. Gandhi R.B., Robinson J.R., Oral cavity as a Site for Bioadhesive Drug Delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 13 (1994) 43-74.
32. Brannon-Peppas L., Peppas N.A., Equilibrium swelling behavior of pH-sensitive hydrogels, *Chemical Engineering Science*, 46 (1) (1991) 715-722.

33. Adnadjevic B., Jovanovic J., Drakulic B., Isothermal kinetics of (E)-4-(4-methoxyphenyl)-4-oxo-2-butenoic acid release from poly(acrylic acid) hydrogel, *Thermochimica Acta* 466 (2007) 38–48.
34. Adnadjevic B., Jovanovic J., A comparative kinetics study of isothermal drug release from poly(acrylic acid) and poly(acrylic-co-methacrylic acid) hydrogels, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 69 (2009) 31–42.
35. Lin C.C., Metters A. T., Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling, *Advanced Drug Delivery Reviews* 58 (2006) 1379–1408.
36. Lowman A.M., Peppas N.A., Solute transport analysis in pH responsive, complexing hydrogels of poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol), *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 10 (1999) 999–1009.
37. Alfrey Jr. T., Gurnee E. F., Lloyd W.G., Diffusion in glassy polymers, *Journal of Polymer Science: Part C* 12 (1966) 249-261.
38. Grinsted R. A., Clark L., Koenig J. L., Study of cyclic sorption-desorption into poly(methyl methacrylate) rods using NMR imaging, *Macromolecules* 25 (1992) 1235-1241.
39. Siepmann J., Siepmann F., Mathematical modeling of drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 364 (2008) 328–343.
40. Peppas N.A, Analysis of Fickian and non-Fickian drug release from polymers, *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 60 (4) (1985) 110–111.
41. Higuchi T., Rate of Release of Medicaments from Ointment-Bases Containing Drugs in Suspension, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 50 (1961) No. 10, 874-875.

42. Siepmann J., Peppas N. A., Higuchi equation: Derivation, applications, use and misuse, *International Journal of Pharmaceutics* 418 (1) (2011) 6–12.
43. Yoshida R., Sakai K., Okano T., Sakurai Y., Pulsatile drug delivery systems using hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews* 11 (1993) 85–108.
44. Siepmann J., Peppas N.A., Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), *Advanced Drug Delivery Reviews* 48 (2001) 139–157.
45. Hedenqvist M., Angelstok A., Edsberg L., Larsson P.T., Gedde U.W., Diffusion of small-molecule penetrants in polyethylene: free volume and morphology, *Polymer* 37 (1996) 2887–2902.
46. Korsmeyer R. W., Peppas N. A., Effect of the morphology of hydrophilic polymeric matrices on the diffusion and release of water soluble drugs, *Journal of Membrane Science* 9 (1981) 211–227.
47. Hopfenberg H.B., Controlled release polymeric formulations, in: Paul D.R., Haris F.W. (Eds.), *Acs Symposium Series, vol. 33, American Chemical Society, Washington, DC, 1976, pp. 26–31.*
48. Lee P.I., Diffusional release of a solute from polymeric matrix—approximate analytical solutions, *Journal of Membrane Science* 7 (1980) 255–275.
49. Chen Z., Zhang L., Tang Y., Jia Z., Adsorption of nicotine and tar from the mainstream smoke of cigarettes by oxidized carbon nanotubes, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2933–2937.
50. Mihranyan A., Andersson S. B., Ek R., Sorption of nicotine to cellulose powders, *European Journal of Pharmaceutical Science* 22 (2004) 279–286.

51. Adnadjević B., Nikolić M., New filtration materials for nicotine, tar and carbon monoxide reduction in cigarette smoke, *III Yugoslav symposium of food technology, Belgrade, Proceedings 1998, III*, 63-68.
52. De Lucas A., Canizare P., Garsia M. A., Gomez J., Rodriguez J. F., Recovery of Nicotine from Aqueous Extracts of Tobacco Wastes by an H⁺ - Form Strong – Acid Ion Exchanger, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 4783-4791.
53. Suksri H., Pongjanyakul T., Interaction of nicotine with magnesium aluminium silicate at different pHs: Characterization of flocculate size, zeta potential and nicotine adsorption behavior, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 65 (2008) 54-60.
54. Akçay G., Yurdakoç K., Removal of nicotine and its pharmaceutical derivatives from aqueous solution by raw bentonite and dodecylammonium bentonite, *Journal of Scientific & Industrial Research* 67 (2008) 451–454.
55. Rakic V., Damjanovic Lj., Rac V., Stosic D., Dondur V., Auroux A., The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures, *Water Research* 44 (2010) 2047–2057.
56. Stošić D. K., Dondur V. T., Rac V. A., Rakić V. M., Zakrzewska J. S., Adsorpcija nikotina iz vodenog rastvora na različitim vrstama zeolita, *Hemijska Industrija* 61 (3) (2007) 123-128.
57. Saraydin D., Karadağ E., Çaldıran Y., Güven O., Nicotine-selective radiation-induced poly(acrylamide/maleic acid) hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry* 60 (2001) 203–210.

58. Karadağ E., Saraydin D., Güven O., Interaction of Some Cationic Dyes with Acrylamide/Itaconic Acid Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 61 (1996) 2367-2372.
59. Piade J. J., D'Andres S., Sanders E. B., Sorption phenomena of nicotine and ethenylpyridine vapors on different materials in a test chamber, *Environmental Science & Technology* 33 (1999) 2046–2052.
60. Destailats H., Singer B.C., Lee S.K., Gundel L.A., Effect of ozone on nicotine desorption from model surfaces: evidence for heterogeneous chemistry, *Environmental Science & Technology* 40 (2006) 1799–1805.
61. Petrick L., Destailats H., Zouev I., Sabach S. Dubowski Y., Sorption, desorption, and surface oxidative fate of nicotine, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 10356–10364.
62. Conaghey O. M., Corish J., Corrigan O. I., The release of nicotine from a hydrogel containing ion exchange resins, *International Journal of Pharmaceutics* 170 (1998) 215-234.
63. Conaghey O. M., Corish J., Corrigan O. I., Iontophoretically assisted in vitro membrane transport of nicotine from a hydrogel containing ion exchange resins, *International Journal of Pharmaceutics* 170 (1998) 225-237.
64. Nakayama H., Kaetsu I., Uchida K., Oishibashi M., Matsubara Y., Intelligent biomembranes for nicotine releases by radiation curing, *Radiation Physics and Chemistry* 67 (2003) 367–370.
65. Dimitrov M., Lambov N., Shenikov S., Dosseva V., Baranovski V. Y., Hydrogels based on the chemically crosslinked polyacrylic acid: Biopharmaceutical characterization, *Acta Pharmaceutica* 53 (2003) 25–31.

66. Pongjanyakul T., Khunawattanakul W., Puttipipatkachorn S., Physicochemical characterizations and release studies of nicotine–magnesium aluminum silicate complexes, *Applied Clay Science* 44 (2009) 242–250.
67. Pongjanyakul T., Suksri H., Nicotine-loaded sodium alginate–magnesium aluminum silicate (SA–MAS) films: Importance of SA–MAS ratio, *Carbohydrate Polymers* 80 (2010) 1018–1027.
68. Buonaguidi M., Carelli V., Di Colo G., Nannipieri E., Serafini M. F., Evaluation of a pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network for control of GI drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics* 147 (1997) 1–10.
69. Ahuja N., Katare O. P., Singh B., Studies on dissolution enhancement and mathematical modeling of drug release of a poorly water-soluble drug using water-soluble carriers, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 65 (2007) 26–38.
70. Cury S.F. B., de Castro A. D., Klein S. I., Evangelist R.C., Influence of phosphated cross-linked high amylose on in vitro release of different drugs, *Carbohydrate Polymers* 78 (2009) 789–793.
71. Billia A., Carelli V., Di Colo G., Nannipieri E., In vitro evaluation of a pH-sensitive hydrogel for control of GI drug delivery from silicone-based matrices, *International Journal of Pharmaceutics* 130 (1996) 83–92.
72. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 54th ed.; CRC Press: Cleveland, OH, 1973; p D176.
73. Beringer P., Remington: The Science And Practice Of Pharmacy, 21th ed., Lippincott Williams & Wilkins, 2005; p 218.

- 74.Технологија добијања ултрастабилног зеолита типа Y, Институт за општу и физичку хемију – Министарство науке и технологије, 1998.
- 75.International Organisation for Standardisation (1992) ISO 2881: *Tobacco and tobacco products – Determination of alkaloid content – Spectrometric method.*
- 76.Klarić I., Roje U., Kovačić T., Kinetics of isothermal thermogravimetric degradation of PVC/ABS blends, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 45 (1995) 1373–1380.
- 77.Kissinger H. E., Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry* 29 (1957) 1702–1706.
- 78.Friedman H., Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *Journal of Polymer Science* 6 C (1964) 183-195.
- 79.Vyazovkin S., Wight C. A., Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids, *International Reviews in Physical Chemistry* 17 (3) (1998) 407- 433.
- 80.Brown M.E., Dollimore D., Galway A.K., *Reaction in the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, 1980, p.87.
- 81.Vyazovkin S., Wight C.A., Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, *Thermochimica Acta* 340/341 (1999) 53-68.
- 82.Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N., ICTAC Kinetics Committee recommendations for

- performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 520 (2011) 1–19.
83. Coats A.W., Redfern J.P., Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature* 201 (1964) 68-69.
84. Vyazovkin S., Linert W., Evaluation and Application of Isokinetic Relationships: The Thermal Decomposition of Solids under Nonisothermal Conditions, *Journal of Chemical Information and Computer Science* 34 (1994) 1273-1278.
85. Miura K., Maki T., A Simple Method for Estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model, *Energy & Fuels* 12 (1998) 864–869.
86. Smirnova S. N. A., *Metody statisticheskoi termodinamiki v fizicheskoi khimii*, Visshaya shkola, Moskva, 1982.
87. Linsen B. G., *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts*, Academic Press, London, New York, 1970.
88. Adamson N., *Physical Chemistry of Surfaces*, second ed., Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1967.
89. Adamson N., *Adsorption of gases and vapors on solids*, in: *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 582-583.
90. Adnadjević B., Mojović Z., Abu Rabi A., The kinetics of ethanol adsorption from the aqueous phase onto zeolite NaZSM-5, *Adsorption* 14 (2008) 123-131.
91. Ward J. W., Bronsted and Lewis acid sites, *Journal of Catalysis* 18 (1970) 348-354.

92. Adnadjevic B., Jovanovic J., A comparative kinetics study of isothermal drug release from poly(acrylic acid) and poly(acrylic-co-methacrylic acid) hydrogels, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 69 (2009) 31–42.
93. Vyazovkin S. V., Goryachko V.I., Lesnikovich A.I., An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes. Part III. Parallel independent reactions, *Thermochimica Acta* 197 (1992) 41–51.
94. Khawam A., Flanagan D. R., Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 17315-17328.
95. Vyazovkin, S. V., Lesnikovich, A. I., An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes. Part 1. Methods employing a series of thermoanalytical curves, *Thermochimica Acta* 165 (1990) 273-280.
96. Bond G.C., Keane M.A., Kral H., Lercher J.A., Compensation Phenomena in Heterogeneous Catalysis: General Principles and a Possible Explanation, *Catalysis: Reviews Science and Engineering* 42 (2000) 323–383.
97. Seeman J.I., Fournier J.A., Paine J.B., Waymack B.E., The form of nicotine in tobacco. Thermal transfer of nicotine and nicotine acid salts to nicotine in the gas phase, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 (1999) 5133–5145.
98. Lee Y. F., Dollimore D., The identification of the reaction mechanism in rising temperature kinetic studies based on the shape of the DTG curve, *Thermochimica Acta* 323 (1998) 75-81.
99. Khawam A., *Application of solid-state kinetics to desolvation reactions*, disseration, University of Iowa, 2007.

100. Graton J., van Mourik T., Price S., Interference between the Hydrogen Bonds to the Two Rings of Nicotine, *Journal of American Chemical Society* 125 (2003) 5988-5997.
101. Borekov G. K., *Geterogennyi kataliz*, Nauka, Moskva, 1988.
102. Panchenkov G. M., Lebedev V. P., *Khimicheskaya kinetika i kataliz*, Chimiya, Moskva, 1974.
103. Vorthuyzen J.A., Kesikn K., Bergveld P., Investigation of the surface conductivity of silicon dioxide and methods to reduce it, *Surface science* 187 (1987) 201-211.
104. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K., Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta* 62 (2004) 1005–1028.
105. Horsfall Jnr M., Spiff A. I., Effects of temperature on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass, *Electronic Journal of Biotechnology*, 2 (8) 2005, 162-169.
106. Jovanovic J., Adnadjevic B., Kostic A., The Effects of the pH Value of the Swelling Medium on the Kinetics of the Swelling of a Poly(acrylic acid) Hydrogel, *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2010) 1036–1043.
107. Larsson R., A model of selective energy transfer at the active site of the catalyst, *Journal of Molecular Catalysis* 55 (1989) 70–83.
108. Billes F., Geidel E., Vibrational spectra and harmonic force fields of pyrrolidine derivatives: comparison between HF, MP2 and DFT force fields, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 53 (1997) 2537–2551.

109. Auerbach S. M., Carrado K.A., Dutta P. K., *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press 2003.
110. S. Musić, N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić, Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28 (1) (2011) 89 – 94.
111. Rufino E. S., Monteiro E. E. C., Infrared study on methyl methacrylate-methacrylic acid copolymers and their sodium salts, *Polymer* 44 (2003) 7189-7198.
112. Jal P.K., Sundarshan M., Saha A., Sabita Patel, Mishra B. K., Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 240 (2004) 173-178.
113. Pal T., Anantha Narayanan V., Stokes D. L., Vo-Dinh T., Surface-enhanced Raman detection of nicotinamide in vitamin tablets, *Analitica Chimica Acta* 368 (1998) 21-28.
114. Doing J., Ozaki Y., Nakashima K., Infrared, Raman and near-infrared spectroscopic evidence for coexistence of various hydrogen-bond forms in poly(acrylic acid), *Macromolecules* 30 (1997) 1111-1117.

ПРИЛОГ А

Вредности кинетичких параметара и кинетички модели добијени испитивањем процеса адсорпције/ апсорпције и десорпције/ ослобађања никотина добијене применом различитих метода

процес	метода уклапања у реакционе моделе			метода стационарне тачке		<i>Kissinger</i> -ова метода	
	модел	$E_{a,M}$ (kJ/mol)	$\ln A_M$ (min ⁻¹)	$E_{a,s}$ (kJ/mol)	$\ln A_s$ (min ⁻¹)	$E_{a,k}$ (kJ/mol)	$\ln A_k$
изотермна адсорпција никотина на зеолиту USY	R2	27 ± 2	7.3 ± 0.5	-	-	-	-
изотермна адсорпција никотина на таложни SiO ₂	R3	20.0 ± 0.3	2.8 ± 0.1	19.9 ± 0.4	2.7 ± 0.1	-	-
изотермна апсорпција никотина на хидрогел PAA	D2	10 ± 3	-1.7 ± 0.7	-	-	-	-
изотермна десорпција никотина са SiO ₂	R3	50 ± 3	10.0 ± 0.9	36.5 ± 7	6 ± 1	-	-
неизотермна десорпција никотина са SiO ₂	R3	56.9±0.5* 58.4±0.5 60.3 ± 0.6	14.1±0.6* 14.6±0.7 15.1 ± 0.7	60.8 ± 0.3	14.73 ± 0.08	57.3 ± 0.5	15.5 ± 0.4
изотермно ослобађање никотина из хидрогела PAA	R3	28 ± 1	8 ± 1	-	-	-	-

*Вредности енергије активације $E_{a,M}$ и кинетичког параметра $\ln A_M$ су добијене при брзинама загревања редом 5, 10 и 20 K/min

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Наташа Лазаревић је рођена 16.01.1972. године у Сремској Митровици. Дипломски рад под насловом „Сорпција никотина из водених раствора на зеолиту USY“ одбранила је на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду 1997. године.

Од септембра 1997. године до краја 2009. године је радила на Војно-техничком институту, где је од звања истраживач сарадник напредовала до места вишег истраживача и начелника Одељења за нуклеарну заштиту. Магистарску тезу под називом „Могућности примене угљендиоксидног ласера за радиолошку деконтаминацију металних површина“ је одбранила у мају 2002. године на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду.

Од јануара 2010. године је запослена у Јавном предузећу „Нуклеарни објекти Србије“.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Nataša Lazarević
број уписа 639

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Izotermna kinetika desorpcije i otpuštanje
nikotina sa različitih adsorbentata i hidrogela

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 8.10.2012.

Потпис докторанда

Lazarević Nataša

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Nataša Lazarević

Број уписа 639

Студијски програм doktorske studije

Наслов рада Intermna kinetika desorpcije i otpuštanja nikotina
sa različitih adsorbentata i hidrogela

Ментор dr. Borivoj Adnadjević, redovni profesor

Потписани Nataša Lazarević

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 8. 10. 2012.

Lazarević Nataša

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Izotermna kinetika desorpcije i otpuštanja
nikotina sa različitih adsorbentata i hidrogele

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 8.10.2012

Lazarović Natasa