

Julia HERNET¹, Magda CZYŻEWSKA², Agnieszka SOŁTYSIAK³

**WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE ADSORBENTÓW
NA BAZIE DWUTLENKU TYTANU ORAZ DWUTLENKU
TYTANU Z DWUTLENKIEM MANGANU**

Streszczenie: Adsorpcja to jeden z najistotniejszych procesów międzyfazowych zachodzących na powierzchniach substancji. Na podstawie pomiaru adsorpcji można określić właściwości sorpcyjne materiałów. Dokładne zbadanie właściwości sorpcyjnych pozwala na sprecyzowanie dalszego zastosowania danego materiału. Substancje o właściwościach sorpcyjnych znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym i elektroenergetycznym, w budowie maszyn i pojazdów, są także stosowane w ochronie środowiska naturalnego. W pracy przedstawiono badania właściwości sorpcyjnych materiałów na bazie TiO_2 , które można wykorzystać w procesach oczyszczania wody. Pomiary przeprowadzono metodą spektrofotometryczną; wykorzystano: spektroskopię w podczerwieni (IR), termogravimetrię (TGA), badania adsorpcyjne oraz metodę mikroskopową.

Słowa kluczowe: adsorpcja, spektroskopia, właściwości sorpcyjne, dwutlenek tytanu, dwutlenek manganu

1. WPROWADZENIE

Sorpcja to zjawisko, w którym sorbat jest pochłaniany przez sorbent. W procesie sorpcji następuje obniżanie energii powierzchniowej przez pochłanianie cząsteczek jednej fazy przez drugą. Pojęcie sorpcja obejmuje: adsorpcję oraz absorpcję. Sorpcją określa się jednoczesne zachodzenie obu procesów. Główną różnicą pomiędzy tymi zjawiskami jest miejsce zachodzenia procesu. Adsorpcja zachodzi powierzchniowo, natomiast absorpcja dotyczy pochłaniania wewnątrz masy substancji [4–6, 8].

Sorbenty to substancje stosowane głównie w procesach zatrzymywania zanieczyszczeń, a także ich neutralizacji – zarówno wewnątrz substancji, np. cieczy (absorpcja), oraz działając powierzchniowo (adsorpcja) [10]. Sorbenty ze względu na pochodzenie można podzielić na: organiczne, nieorganiczne oraz chemiczne [4–6, 8, 10]. Adsorpcja to powierzchniowe gromadzenie się adsorbatu na granicach faz: ciecz – gaz, ciecz – ciecz, ciało stałe – gaz, ciało stałe – ciecz. Procesy adsorpcyjne można podzielić na: fizyczne – występują, gdy pomiędzy cząsteczkami adsorbatu a powierzchnią adsorbentu są obecne siły Van der Waalsa – oraz chemiczne (inaczej nazywana chemisorpcją) – w tym procesie najczęściej występują wiązania kowalencyjne [4–6, 8].

¹ mgr inż. Julia HERNET, UTP Bydgoszcz, e-mail: julia.hernet@gmail.com

² inż. Magda CZYŻEWSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: magda.czyzewska@hotmail.com

³ mgr inż. Agnieszka SOŁTYSIAK, UTP Bydgoszcz, e-mail: agnieszka.soltysiak@utp.edu.pl

Istotnym pojęciem z zakresu tribologii jest istnienie na powierzchni materiału warstwy granicznej. Jest to uporządkowana, kilkucząsteczkowa, bardzo cienka warstwa cieczy smarującej, znajdująca się w zasięgu niewysyconych sił powierzchni elementu smarowanego (np. powierzchni elementów łożysk ślizgowych: czopa i panewki). Ważną rolę w połączeniu cząsteczek warstwy granicznej z powierzchnią ciała stałego odgrywa proces adsorpcji zarówno fizycznej, jak i chemicznej. Zachodzenie reakcji chemicznych pomiędzy cząsteczkami czynnika smarującego a powierzchnią elementu smarowanego powoduje tworzenie znacznie trwalszej i odporniejszej na przerwanie warstwy smaru (oleju lub smaru plastycznego).

Innym bardzo ważnym pojęciem stosowanym do opisu strukturalnej budowy materiałów, z których wytwarzane są elementy maszyn i urządzeń, jest warstwa wierzchnia. Jest to zewnętrzna warstwa materiału ograniczona rzeczywistą powierzchnią elementu oraz częścią materiału w głąb od jego powierzchni. Wykazuje ona odmienne cechy fizyczne oraz chemiczne w stosunku do cech rdzenia materiału. Zjawisko adsorpcji w istotny sposób może wpływać na trwałość elementów maszyn w trakcie ich eksploatacji, przyczyniając się do zwiększenia intensywności procesów zużycia warstwy wierzchniej metalowych elementów maszyn. Na powierzchni elementów maszyn tworzą się tlenki w wyniku procesu adsorpcji, które następnie są usuwane pod wpływem działania sił tarcia. Ten proces powoduje powstawanie powierzchniowych ubytków materiału. Następuje to w przypadku, gdy intensywność tworzenia warstewek tlenu jest większa od intensywności niszczenia powierzchni materiału przez proces ścierania.

W pracy przedmiotem badań są właściwości sorpcyjne takich substancji, jak dwutlenek tytanu oraz dwutlenek tytanu z dwutlenkiem manganu. Substancje te mają szerokie zastosowanie w technice. Są to składniki sensorów kontrolujących parametry pracy silników spalinowych – sonda lambda, sensory wilgoci, niskotemperaturowe sensory zawartości tlenu. Stosowane są także do wytwarzania światłowodów oraz ogniw słonecznych. Adsorbenty tego typu znajdują również zastosowanie w procesie neutralizacji substancji ropopochodnych, które dostają się do środowiska naturalnego w wyniku wycieków z urządzeń przeznaczonych do ich transportu i magazynowania. W artykule przedstawiono wyniki badań właściwości sorpcyjnych materiałów na bazie TiO_2 , które można wykozystać w procesach oczyszczania wody.

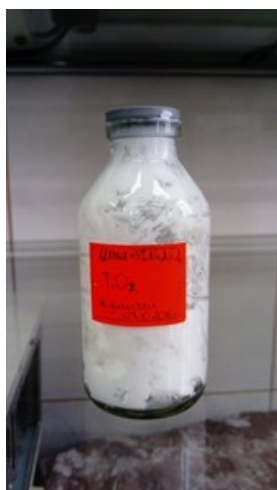
2. ADSORBENTY NA BAZIE DWUTLENKU TYTANU

Adsorbenty można podzielić ze względu na różne ich cechy. Jedną z najistotniejszych jest ich porowatość. Adsorbenty dzieli się zatem na: mikroporowate – rozmiary porów poniżej 2,0 nm, mezoporowate – rozmiary porów od 2,0 nm do 50 nm, makroporowate – rozmiary porów powyżej 50 nm. Pory w adsorbentach mają wpływ na ilość zaadsorbowanej substancji. Kluczowe znaczenie ma także ich kształt, stąd wyróżnia się adsorbenty o porach [9]: rurkowych, butelkowych, kałamarzowych. W procesach rozdzielania mieszanin najczęściej stosowanymi adsorbentami są węgiel aktywny oraz żele krzemionkowe. Ich charakterystyczną cechą, tak jak wszystkich adsorbentów porowatych, jest duża powierzchnia właściwa, w przeciwieństwie do adsorbentów nieporowatych [6].

Współcześnie poszukuje się adsorbentów o jak najlepszej wydajności, a także nieszkodliwych dla środowiska. Dwutlenek tytanu to związek o bardzo dobrych właściwościach półprzewodnikowych. Jest to fotokatalizator często wykorzystywany w procesach oczyszczania wody ze związków zarówno pochodzenia organicznego, jak i nieorganicznego. Jednym z przykładów zastosowania dwutlenku tytanu jest użycie tego związku do usunięcia jonów kadmu w procesie fotoredukcji i adsorpcji w roztworze. Zastosowanie tego typu rozwiązań zyskało sporą popularność w metodach ochrony środowiska. Dwutlenek tytanu okazał się świetnym związkiem także w procesach usuwania innych metali ciężkich. W wyniku badań kinetycznych i równowagowych określono właściwości substancji zawierających cząsteczki zarówno dwutlenku tytanu, jak i dwutlenku krzemu. Stwierdzono wysoką pojemność adsorpcyjną względem barwników, która związana jest z dużą powierzchnią właściwą. Zdecydowanie cząsteczki zawierające wymienione wyżej nanostruktury charakteryzowały się największą skutecznością usuwania kationów cząsteczek barwników występujących w ściekach [2, 9].

3. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH SUBSTANCJI

Celem badań była charakterystyka oraz określenie właściwości sorpcyjnych adsorbentów na bazie dwutlenku tytanu oraz dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu, a także ich ocena. Zakres badań obejmował charakterystykę sorbentów metodami termogravimetrycznymi oraz spektroskopii w podczerwieni oraz mikroskopową. Do badań zastosowano materiały pochodzące z Przykarpackiego Uniwersytetu Narodowego im. Wasyla Stefanyka w Iwano-Frankiwsku, przedstawione na rysunkach 1 oraz 2.



Rys. 1. Związek TiO_2 (opracowanie własne)
Fig. 1. TiO_2 compound (own study)



Rys. 2. Związek $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (opracowanie własne)
Fig. 2. $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ compound (own study)

4. WYNIKI BADAŃ

Oznaczenie ilości wody w sorbentach prowadzono przez 2 tygodnie. Wyjściowo próbki TiO_2 i $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ miały postać pasty. Próbki osuszano na szalkach Petriego pod wpływem powietrza atmosferycznego w temperaturze około 22°C . Obliczenia ubytku procentowego wody w próbkach wykonano według wzoru:

$$M = (M_p - M_k) \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

- M – ubytek procentowy wody w próbkach,
- M_p – masa początkowa próbki,
- M_k – masa końcowa próbki.

Masa pustych szalek wynosiła odpowiednio: 45,9361 g dla TiO_2 oraz 45,9598 g dla $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$. Zmiany mas próbek podczas badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Rozkład mas w próbkach w czasie dwóch tygodni (opracowanie własne)
Table 1. Mass distribution in tests over two weeks (own study)

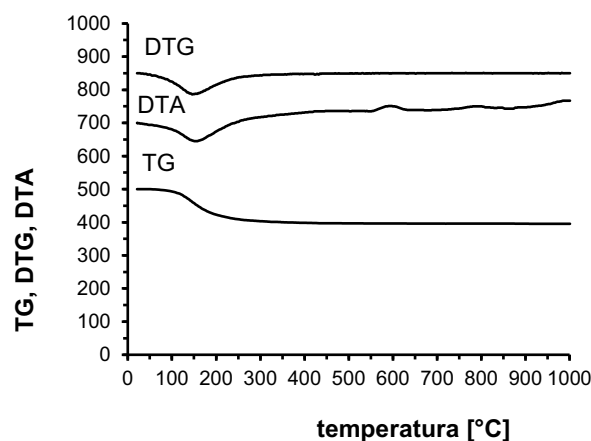
	Masa mokrej próbki [g]	Masa próbki po tygodniu [g]	Masa próbki po 2 tygodniach [g]
TiO_2	3,4582	0,3997	0,3698
$\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$	4,9514	0,5122	0,4764

Na podstawie pomiarów zmiany masy próbek obliczono ich wilgotność. Dane dotyczące ubytku procentowego masy wody w próbkach przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Ubytek procentowy masy wody w próbkach (opracowanie własne)
Table 2. Percentage loss of water mass in the samples (own study)

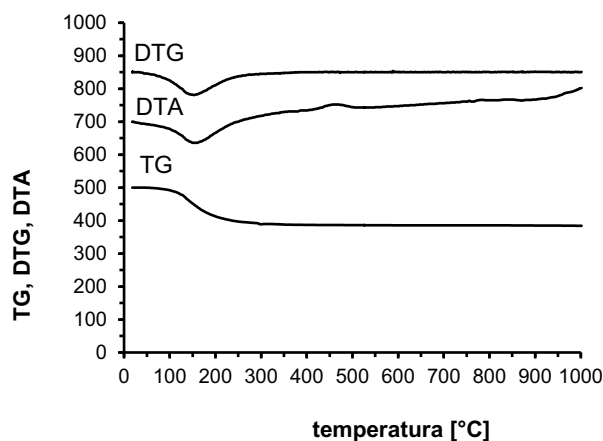
Czas badania [tygodnie]	Wilgotność TiO_2 [%]	Wilgotność $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ [%]
1	88,44	89,31
2	89,66	90,38

Kolejnym etapem było zbadanie ubytku masy dwutlenku tytanu pod wpływem działania temperatury. Pomiary wykonano w Wydziałowym Laboratorium Doświadczalnym na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy. Badania wysuszonych próbek dwutlenku tytanu oraz mieszaniny dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu przeprowadzono w termograwimetrze Derivatograph Q-1500 D MDM BUDAPEST – względem tlenku glinu – próbka odniesienia. Wykonano zdjęcia mikroskopowe próbek wysuszonych na powietrzu do stałej masy, a następnie roztartych. Na rysunkach 3 oraz 4 przedstawiono zależność ubytku masy próbki od wzrostu temperatury.



Rys. 3. Zależność krzywej TG, DTG, DTA od temperatury dla TiO_2 (opracowanie własne)
Fig. 3. The dependence of the TG, DTG, DTA, curve on the temperature for TiO_2 (own study)

Na podstawie analizy wyników przedstawionych na rysunku 3 można określić zakres temperatur, w których zachodzi ubytek masy próbki: temperatura początkowa 80°C , temperatura maksymalna 150°C , temperatura końcowa 245°C . Linia TG, czyli linia zmiany masy próbki, określa jej ubytek względem temperatury. Do badania użyto 500 mg dwutlenku tytanu, którego masa podczas ogrzewania zmalała do około 410 mg. Proces prowadzono do temperatury 1000°C , powyżej której nie zaobserwowano dalszych ubytków masy i krzywa TG była stała.



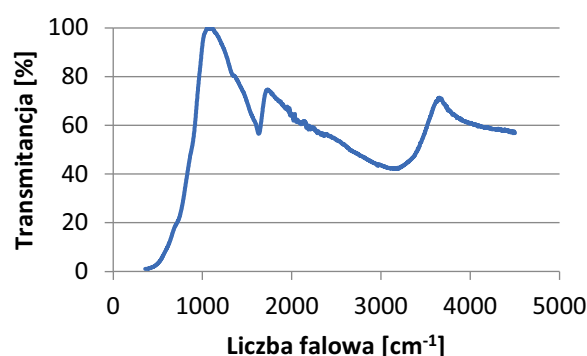
Rys. 4. Zależność krzywej TG, DTG, DTA od temperatury dla $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (opracowanie własne)
Fig. 4. The dependence of the TG, DTG, DTA, curve on the temperature for $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (own study)

Na podstawie analizy krzywej TG przedstawionej na rysunku 4 wyznaczono zakres temperatur, w których zachodzi ubytek masy w badanej próbce: temperatura początkowa 100°C, temperatura maksymalna 160°C, temperatura końcowa 250°C. W przypadku badanego materiału, podobnie jak dla próbki dwutlenku tytanu, linia DTA spada w pewnym momencie w dół, co świadczy o tym, że jest to proces endotermiczny. Badania prowadzono do temperatury 1000°C, powyżej której linia TG przyjmuje wartość stałą. Badanie termogravimetryczne wykazało, że badane próbki mają podobny charakter. Temperatury maksymalne, przy których zachodzi największy ubytek masy badanych substancji, są do siebie podobne i różnią się tylko o 10°C. Oba procesy mają charakter endotermiczny, czyli próby „wchłaniają” wodę, jednak w mieszaninie dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu wartość wydzielanego ciepła jest nieco większa.

Kolejnym bardzo istotnym badaniem adsorbentów są badania metodami spektrofotometrycznymi. Są bardzo powszechnie stosowane do analizy budowy związku i jego grup funkcyjnych. Spektroskopia pozwala na określenie struktury cząsteczek i ich oddziaływania z otoczeniem. Wykorzystuje się fale promieniowania elektromagnetycznego: promieniowanie rentgenowskie, nadfiolet, podczerwień, mikrofałe, fale radiowe. Do badań próbki dwutlenku tytanu oraz dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu wykorzystano fale podczerwieni i zbadano wiązania wodorowe związków. Otrzymanymi wynikami są widma z charakterystycznymi pikami [3].

TiO₂ suche – na wykresie widma IR dla suchego dwutlenku tytanu (rys. 5) widoczne są charakterystyczne dla tego związku piki:

- 1629,66 cm⁻¹ – dotyczy drgań zginających wiązania δ-H₂O, są to drgania zmieniające kąty płaskie między wiązaniami (kąty walencyjne),
- 2188,17 cm⁻¹ – odpowiada drganiom rozciągającym C-H, czyli drgania zmieniające długości wiązań,
- 3148,11 cm⁻¹ – odpowiada drganiom rozciągającym wiązania O-H [7].



Rys. 5. Widmo IR dla suchego TiO₂ (opracowanie własne)

Fig. 5. IR spectrum for dry TiO₂ (own study)

Analogicznie w kolejnym etapie badań wykonano pomiar spektroskopii w podczerwieni dla mokrego dwutlenku tytanu.

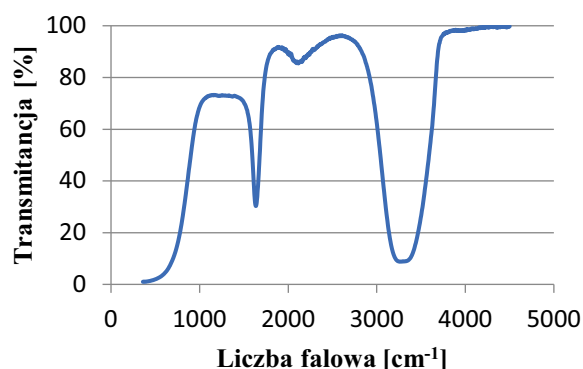
TiO₂ mokre – na wykresie (rys. 6) widoczne są charakterystyczne piki dla związku:

- 1635,49 cm⁻¹,
- 2115,26 cm⁻¹,
- 3262,37 cm⁻¹.

Podobnie jak w przypadku próbki suchej, piki 1635,49 cm⁻¹ oraz 2115,26 cm⁻¹ widoczne na widmie dla próbki mokrej, mogą odpowiadać drganiom rozciągającym wiązania C–H, co oznacza usunięcie wszystkich związków organicznych podczas kalcynacji, natomiast pik 1635,49 cm⁻¹ odpowiada drganiom zginającym w wiązaniu δ–H₂O [7]. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi [7]. Analizując przedstawione w literaturze informacje, można spotkać się z opisem pików widocznych podczas analizy FTIR dla dwutlenku tytanu, które są bardzo podobne do otrzymanych podczas analizy IR dla związku dwutlenku tytanu pochodzącego z Uniwersytetu Przykarpackiego. Na tej podstawie można sformułować następujące wnioski:

- wartości pików około 3200 cm⁻¹ dla TiO₂ odnoszą się do drgań rozciągających wiązania O–H,
- piki od 2500 cm⁻¹ do około 2900 cm⁻¹ dotyczą drgań rozciągających wiązania C–H,
- szczytowe wartości dla próby osiągnięto przy około 1635 cm⁻¹ i odpowiadały ona wiązaniu C=O,
- piki od 1300 cm⁻¹ do około 1100 cm⁻¹ dotyczą drgań wiązań C–O [1].

Odnosząc się do danych literaturowych [7], można zauważyć podobne piki otrzymane podczas badania spektroskopowego w podczerwieni dla mokrego dwutlenku tytanu. Wykres widma IR dla mokrej próbki anatazu (odmiana polimorficzna dwutlenku tytanu), przedstawionej na rysunku 6, mocno różni się od widma dla próbki suchej. Można zauważyć zwiększenie intensywności pasm absorpcji.



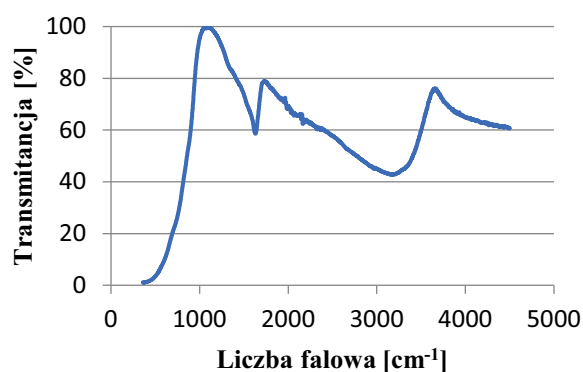
Rys. 6. Widmo IR dla mokrego TiO₂ (opracowanie własne)

Fig. 6. IR spectrum for wet TiO₂ (own study)

Dla drugiej próbki – dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu wykonano takie same badania jak dla samego dwutlenku tytanu. Poddano badaniom spektroskopii w podczerwieni zarówno próbkę wysuszoną, jak i mokrą. Wyniki przedstawiono na rysunkach 7 oraz 8.

TiO₂ + MnO₂ suche – z wykresu można odczytać piki:

- 375,66 cm⁻¹,
- 1631,73 cm⁻¹,
- 3158,44 cm⁻¹.

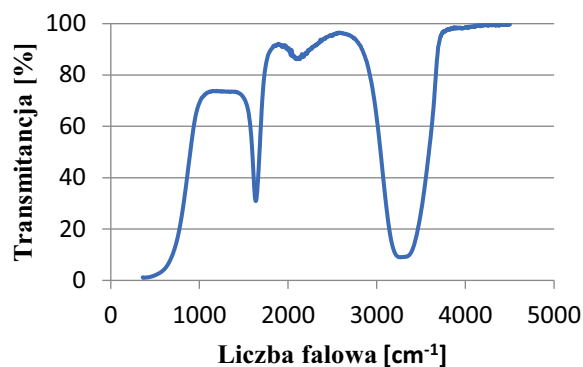


Rys. 7. Widmo IR dla suchego TiO₂+MnO₂ (opracowanie własne)

Fig. 7. IR spectrum for dry TiO₂ + MnO₂ (own study)

TiO₂ + MnO₂ mokre – Z wykresu można odczytać charakterystyczne piki:

- 408,60 cm⁻¹,
- 2093,37 cm⁻¹,
- 3264,87 cm⁻¹.



Rys. 8. Widmo IR dla mokrego TiO₂ + MnO₂ (opracowanie własne)

Fig. 8. IR spectrum for wet TiO₂ + MnO₂ (own study)

Podobnie jak dla próbki samego anatazu widma IR dla próbki mokrej wskazują wzrost intensywności pasm absorpcji w stosunku do próbki suchej.

Uzyskane wyniki dla próbki z dwutlenkiem manganu różnią się od tych dla samego anatazu. Podczas analizy widma IR dla TiO_2 z MnO_2 , zarówno dla próbki suchej, jak i mokrej stwierdzono piki w zakresie poniżej 500 cm^{-1} (odpowiednio $375,66\text{ cm}^{-1}$ oraz $408,60\text{ cm}^{-1}$), co nazywane jest „zakresem daktyloskopowym”, gdzie występują drgania rozciągające pasm pojedynczych, charakterystycznych dla danej cząsteczki. Tego obszaru nie zaobserwowano w przypadku samego anatazu. Pozostałe piki – analogicznie jak w przypadku dwutlenku tytanu – świadczą o występowaniu drgań rozciągających wiązań podwójnych ($1631,73\text{ cm}^{-1}$ oraz $2093,37\text{ cm}^{-1}$) oraz drgań rozciągających O–H ($3158,44\text{ cm}^{-1}$ oraz $3264,87\text{ cm}^{-1}$) [2].

5. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości sorpcyjnych adsorbentów na bazie dwutlenku tytanu (TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$). Na podstawie otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski:

- zarówno TiO_2 jak i $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ mają postać mocno uwodnionej pasty. Ich wilgotność wynosi około 90%;
- badane materiały zawierają także wodę krystalizacyjną w ilości około 18% dla TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$;
- powierzchnia kryształów $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ charakteryzują się większą chropowatością niż powierzchnia kryształów TiO_2 . Mieszanina dwutlenku tytanu oraz dwutlenku manganu tworzy ziarna o chropowatej powierzchni, co może wpływać na jej właściwości sorpcyjne;
- na podstawie wyznaczonych właściwości można określić możliwości dalszego zastosowania badanych materiałów, np. w przemyśle maszynowym, motoryzacyjnym czy też elektronicznym.

LITERATURA

- [1] CASTRO GOMES DA SILVA C.S.: Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants. University of Porto, 2008.
- [2] JAMWA H. S., KUMARI S., CHAUHAN G.S., AHN J.H., REDDY N.S.: New silica–titania based polymeric hybrid materials for the removal of Cu(II) ions from their aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, 2017.
- [3] KAZICYNA L.A., KUPLITSKA N.B.: Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1974.
- [4] KIELCEW N.W.: Inżynieria Chemiczna. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1980.
- [5] OŚCIK J.: Adsorpcja. Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa, 1979.
- [6] PADEREWSKI M.: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1999.
- [7] PAL U., SANDOVAL A., MADRID S.I.U., CORRO G., SHARMA V., MOHANTY P.: Mixed titanium, silicon, and aluminum oxide nanostructures as novel adsorbent for removal of rhodamine 6G and methylene blue as cationic dyes from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, 2017.

- [8] SARBAK Z.: Adsorpcja i adsorbenty, Teoria i zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe UAM Poznań, 2000.
- [9] SARBAK Z.: Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów. UAM Poznań, 2010.
- [10] WILCZYŃSKI T.: Sorbenty, podział i kryteria doboru. Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, 2006.

SORPTION PROPERTIES OF ADSORBENTS BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND TITANIUM DIOXIDE WITH MANGANESE DIOXIDE

Summary: Adsorption is one of the most important interfacial processes occurring on the surfaces of substances. Based on the adsorption measurement the sorption properties of the materials can be determined. A thorough examination of sorption properties allows to specify further use of a given material. Substances possessing sorption properties have found wide application in the chemical and power industry in the construction of machines and vehicles, and are also used in environmental protection. As part of this work, the sorption properties of TiO_2 – based materials that could be used in water purification processes were investigated. The measurements were carried out by the spectrophotometric method, where infrared spectroscopy (IR), thermogravimetry (TGA), adsorption studies and microscopic method were used.

Key words: adsorption, spectroscopy, sorption properties, titanium dioxide, manganese dioxide