

Julia HERNET¹, Sebastian KILIMNIK², Klaudiusz MIGAWA³

**WYZNACZENIE IZOTERM ADSORPCJI
DLA ADSORBENTÓW NA BAZIE DWUTLENKU TYTANU**

Streszczenie: Adsorpcja to jeden z ważniejszych procesów zachodzących na powierzchniach adsorbentów. Dokładne zbadanie właściwości sorpcyjnych pozwala także na sprecyzowanie dalszego zastosowania danego materiału. W badaniach – w celu określenia właściwości badanych próbek dwutlenku tytanu oraz dwutlenku tytanu z dwutlenkiem manganu – wyznaczano izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na badanych materiałach: TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$. Substancje te znajdują zastosowanie w procesie oczyszczania środowiska naturalnego z zanieczyszczeń spowodowanych produktami ropopochodnymi, które stanowią poważne zagrożenie dla całego ekosystemu. Badania laboratoryjne pozwalają na dokładniejsze poznanie właściwości sorbentów i określanie coraz nowocześniejszych i bardziej skutecznych sposobów utylizacji wycieków ropy naftowej i jej pochodnych zarówno podczas przerobu, transportu, jak i eksploatacji.

Słowa kluczowe: adsorpcja, sorpcja, izotermy

1. WPROWADZENIE

Sorbenty to grupa związków chemicznych szeroko wykorzystywana w wielu dziedzinach nauki i praktyki: zarówno w przemyśle chemicznym (przetwórstwo ropy naftowej), maszynowym (zastosowanie materiałów smarnych), jak i w transporcie paliw i olejów. Związki te stosowane są przede wszystkim do neutralizacji różnego rodzaju zanieczyszczeń spowodowanych substancjami ropopochodnymi, w szczególności wycieków ropy naftowej, olejów napędowych, benzyn oraz olejów silnikowych i pozostałych płynnych środków smarnych. Określone rodzaje sorbentów charakteryzują się wysoką absorpcją oraz brakiem chłonności wody, dlatego mogą być wykorzystywane do usuwania substancji ropopochodnych oraz wchłaniania węglowodorów ze zbiorników wodnych, gdy dojdzie do wycieku z rurociągów, zbiorników magazynowych, cystern samochodowych i kolejowych oraz tankowców.

Teoria adsorpcyjna Langmuira powstała w latach 1916–1918. Opiera się na założeniu, że na powierzchni adsorbentu są obecne miejsca aktywne, na których tworzy się warstwa adsorpcyjna. W tym przypadku mamy do czynienia z adsorpcją zlokalizowaną, czyli cząsteczki nie przemieszczają się po powierzchni, tylko tworzą w miejscach aktywnych wiązania o charakterze chemicznym bądź fizycznym z adsorbentem [1–6]. W tym modelu adsorpcja wyraża się równaniem:

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

² mgr inż. Sebastian KILIMNIK, UTP Bydgoszcz, e-mail: sebastian.kilimnik@gmail.com

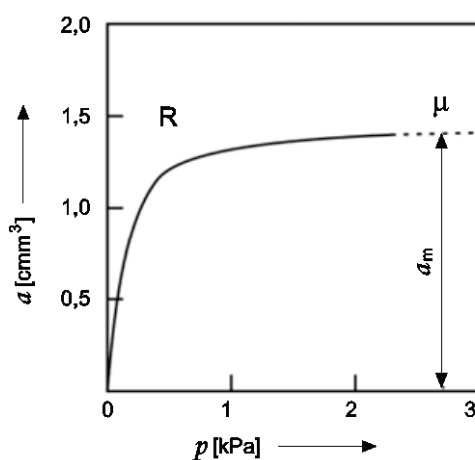
³ dr hab. inż. Klaudiusz MIGAWA, prof. UTP, UTP Bydgoszcz, e-mail: klaudm@utp.edu.pl

$$a = a_m \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (1)$$

gdzie:

- a – adsorpcja,
- a_m – pojemność monowarstwy,
- K – stała równowagi adsorpcji,
- p – ciśnienie adsorbatu.

Na rysunku 1 przedstawiono w sposób graficzny izotermę Langmuira.



Rys. 1. Graficzne przedstawienie izotermę Langmuira (opracowanie własne)

Fig. 1. Graphic representation of Langmuir isotherms (own study)

W praktyce często stosuje się równanie Langmuira w postaci zlinearyzowanej:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m K} (1 + Kp) = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} p \quad (2)$$

gdzie:

- $\frac{p}{a}$ – powierzchnia właściwa, czyli parametr skalarny wyrażający wielkość powierzchni substancji przypadającej na jego ilość (w dalszej części artykułu oznaczono jako S).

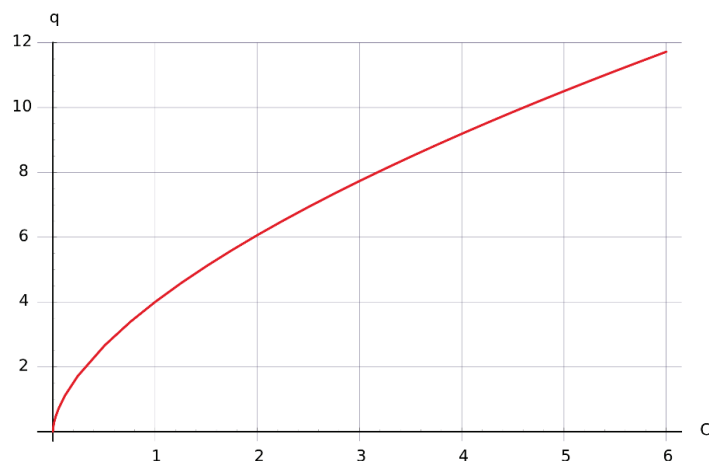
Kolejną istotną izotermą jest izoterma Freundlicha. W 1985 roku Boedecker opracował równanie, które ma charakter empiryczny:

$$a = k \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

gdzie:

- a – adsorpcja,
- k – stała równania Boedeckera,
- n – empirycznie określony tzw. parametr heterogeniczności.

Na rysunku 2 przedstawiono w sposób graficzny izotermę Freundlicha.



Rys. 2. Graficzna interpretacja izotermy Freundlicha (opracowanie własne)

Fig. 2. Graphic interpretation of Freundlich isotherms (own study)

W praktycznych zastosowaniach przydatną formą izotermy Freundlicha jest jej zlinearyzowana postać:

$$\ln q_r = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_r \quad (4)$$

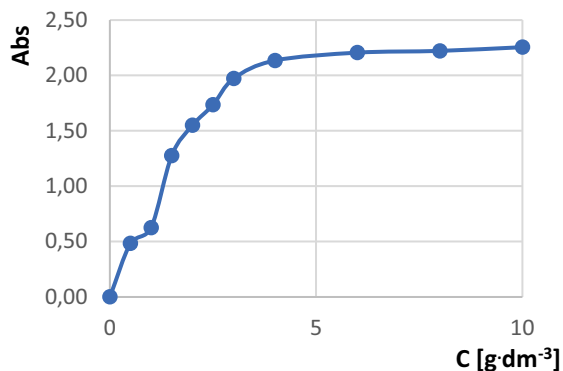
gdzie:

- q_r – ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu,
- K – stała równowagi adsorpcji,
- $\frac{1}{n}$ – stała związana z powinowactwem adsorbentu do adsorbentu,
- c_r – stężenie równowagowego roztworu.

Zarówno równanie Freundlicha, jak i równanie Langmuira mogą być stosowane do opisu adsorpcji z fazy gazowej, a także z roztworów – wówczas ciśnienie p w równaniach we wzorach od (1) do (4) należy zastąpić stężeniem adsorbentu c [2–3].

2. WYZNACZENIE KRZYWEJ WZORCOWEJ DLA BADAŃ SORPCYJNYCH

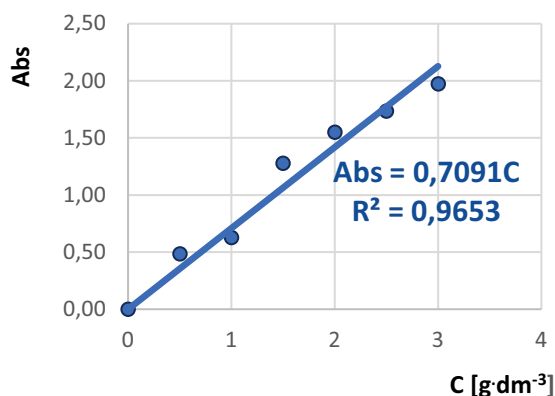
Roztwór podstawowy BM został sporządzony w stężeniu 0,0261 g błękitu metylenowego na 500 cm³ wody destylowanej. Roztwory wzorcowe do oznaczenia krzywej wzorcowej zostały wykonane przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego błękitu metylenowego wodą destylowaną, a następnie zbadane metodą spektrofotometryczną przy długości fali wynoszącej 640 nm. Wyniki przedstawiono na rysunkach 3 oraz 4.



Rys. 3. Zależność absorbancji od stężenia roztworu BM w zakresie 0–10 g·dm⁻³ (opracowanie własne)

Fig. 3. Absorbance dependence on the concentration of BM solution in the range of 0-10 g·dm⁻³ (own study)

Na wykresie widoczny jest wzrost wartości absorbancji wraz ze wzrostem stężenia roztworu. Po zanalizowaniu wyglądu krzywej stwierdzono, że mierzona absorbancja dla roztworu błękitu metylenowego istnieje tylko do stężenia 3,5 mg·dm⁻³.



Rys. 4. Krzywa wzorcowa dla BM (opracowanie własne)

Fig. 4. Calibration curve for BM (own study)

Uzyskaną zależność można z dużą dokładnością opisać równaniem linii prostej.

Do wyznaczenia izoterm adsorpcji zostały sporządzone mieszaniny roztworu błękitu metylenowego z kaolinem w następujących proporcjach:

- 30 cm³ roztworu podstawowego o stężeniu 0,026% rozcieńczonego wodą destylowaną do 100 cm³ oraz 0,0123 g kaolinu,
- 30 cm³ roztworu podstawowego o stężeniu 0,026% rozcieńczonego wodą destylowaną do 100 cm³ oraz 0,0505 g kaolinu,

- 30 cm³ roztworu podstawowego o stężeniu 0,026% rozcieńczonego wodą destylowaną do 100 cm³ oraz 0,1012 g kaolinu,
- 30 cm³ roztworu podstawowego o stężeniu 0,026%, rozcieńczonego wodą destylowaną do 100 cm³ oraz 0,1533 g kaolinu.

Próbki zostały wymieszane na mieszadłe magnetycznym w kolbie stożkowej przez 1 godzinę. Następnie odwirowano je na wirówce przez 15 minut i wyznaczono absorbancję na spektrofotometrze przy wcześniej ustalonej długości fali. W kolejnych próbach do wyznaczenia izoterm adsorpcji sporządzono roztwory poprzez pobranie odpowiednio ilości roztworu podstawowego BM o stężeniu 0,026%, do kolby miarowej na 100 cm³:

- 1) 19 cm³ roztworu BM,
- 2) 27 cm³ roztworu BM,
- 3) 35 cm³ roztworu BM,
- 4) 42 cm³ roztworu BM,
- 5) 70 cm³ roztworu BM,
- 6) 100 cm³ roztworu BM.

Roztwory rozcieńczono wodą destylowaną i do każdego dodano 0,08 g kaolinu. Układy wymieszano na mieszadłe magnetycznym w kolbach miarowych przez godzinę i odwirowano przez 15 minut na wirówce. Próbki (1–4) rozcieńczono odpowiednio wodą destylowaną w kolbie o pojemności 10 cm³:

- 1) 5 cm³ roztworu BM + kaolin,
- 2) 3 cm³ roztworu BM + kaolin,
- 3) 1,5 cm³ roztworu BM + kaolin,
- 4) 0,5 cm³ roztworu BM + kaolin

natomiast próbki (5–6) rozcieńczono wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 50 cm³:

- 1) 1 cm³ roztworu BM + kaolin,
- 2) 1 cm³ roztworu BM + kaolin.

Następnie oznaczono stężenia metodą spektrofotometryczną przy długości fali 640 nm. W celu przeprowadzenia badań przygotowano roztwory, pobierając z BM odpowiednie ilości roztworu do badań, które rozcieńczono wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³ i dodano odważone na wadze analitycznej próby adsorbentów:

TiO₂

- 20 cm³ roztworu + 0,088 g adsorbentu,
- 30 cm³ roztworu + 0,0868 g adsorbentu,
- 45 cm³ roztworu + 0,0810 g adsorbentu,
- 50 cm³ roztworu + 0,0813 g adsorbentu;

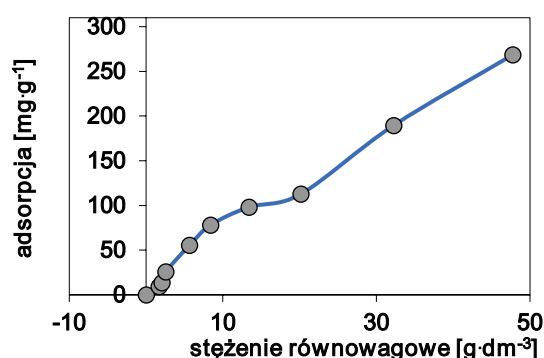
TiO₂ + MnO₂

- 20 cm³ roztworu + 0,0803 g adsorbentu,
- 30 cm³ roztworu + 0,0871 g adsorbentu,
- 45 cm³ roztworu + 0,0844 g adsorbentu,
- 50 cm³ roztworu + 0,0879 g adsorbentu.

Po godzinny mieszaniu na mieszadle magnetycznym pobrane próbki odwirowano na wirówce i przeprowadzono pomiary spektrofotometryczne przy długości fali 640 nm. Próbki przed pomiarem rozcieńczono w kolbie miarowej na 50 cm³ przy proporcji 1 cm³ roztworu i 49 cm³ wody destylowanej.

3. WYZNACZENIE IZOTERM ADSORPCJI BM NA KAOLINIE

Kolejnym etapem badań było wyznaczenie krzywej adsorpcji błękitu metylenowego na kaolinie. Izoterma adsorpcji to zależność ilości zaadsorbowanej substancji od stężenia absorbentu. Wyniki przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Zależność adsorpcji od stężenia równowagowego BM dla kaolinu (opracowanie własne)

Fig. 5. Adsorption dependence on equilibrium concentration BM for kaolin (own study)

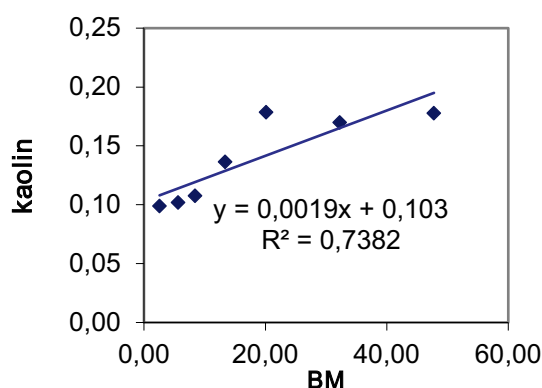
Wraz ze wzrostem stężenia równowagowego wzrasta wartość adsorpcji. Po porównaniu otrzymanej krzywej z izotermą Langmuira można zauważyć, że występuje podobieństwo do izotermy w zakresie 0–25 mg·dm⁻³. Poniżej przedstawiono wzór do wyznaczania wartości adsorpcji rzeczywistej:

$$a = a_m \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (5)$$

gdzie:

- a – adsorpcja rzeczywista,
- a_m – pojemność monowarstwy,
- b – stała równowagi adsorpcji,
- c – stężenie równowagowe.

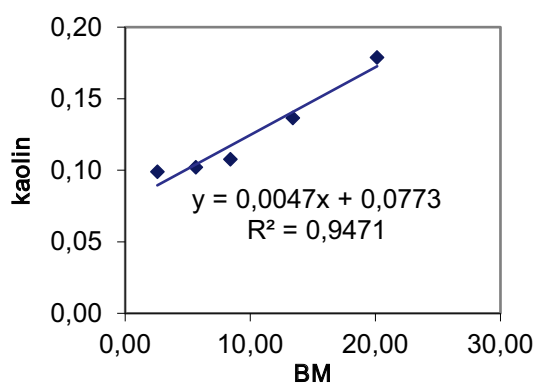
Na kolejnych wykresach przedstawiono wyznaczone wartości współczynników równania Langmuira dla całego zakresu stężeń, tj. 0–50 mg·dm⁻³ (rys. 6) i dla zakresu 0–25 mg·dm⁻³ (rys. 7) oraz wyznaczono pojemność monowarstwy a oraz powierzchnię właściwą absorbentu S .



Rys. 6. Wartości współczynników równania Langmuira dla układu kaolin-BM w zakresie 0–50 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (opracowanie własne)

Fig. 6. Calculation of Langmuir equation coefficients for the kaolin-BM system in the range 0–50 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (own study)

Otrzymano: $a_m = 526,32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $b = 0,0184$, $S = 1336,84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

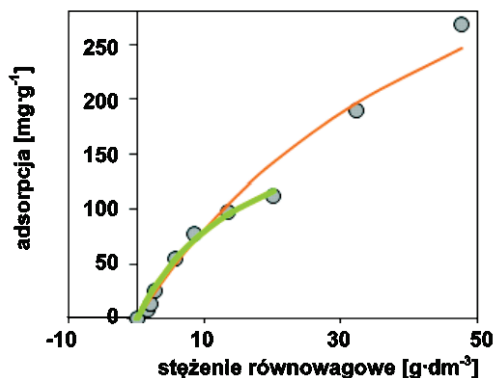


Rys. 7. Wartości współczynników równania Langmuira dla układu kaolin-BM w zakresie 0–25 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (opracowanie własne)

Fig. 7. Calculation of Langmuir equation coefficients for the kaolin-BM system in the range 0–25 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (own study)

Otrzymano: $a_m = 212,77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $b = 0,0608$, $S = 540,43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Wykres przedstawiający zależność absorbancji od stężenia równowagowego dla próby błękitu metylenowego z kaolinem po naniesieniu teoretycznego równania Langmuira przyjmuje postać jak na rysunku 8.

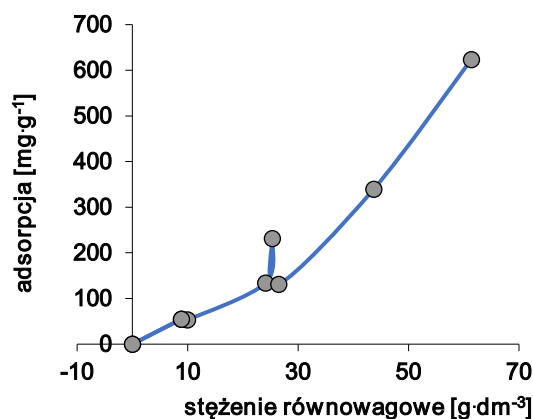


Rys. 8. Teoretyczne izotermy adsorpcji BM na kaolinie (opracowanie własne)
Fig. 8. Theoretical BM adsorption isotherms on kaolin (own study)

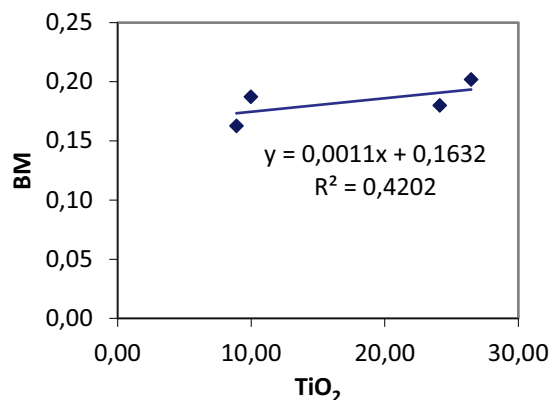
Krzywa teoretycznej izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na kaolinie przyjmuje początkowo wygląd zbliżony do krzywej Langmuira, lecz wraz ze wzrostem stężenia równowagowego można zauważyć znaczny wzrost adsorpcji.

4. ADSORPCJA NA TLENKACH TYTANU

Wyniki badania adsorpcji błękitu metylenowego na tlenkach tytanu przedstawiono na rysunkach 9 oraz 10, a następnie zostały wyznaczone współczynniki równania Langmuira (rys. 11).



Rys. 9. Zależność adsorpcji stężenia równowagowego BM dla TiO₂ (opracowanie własne)
Fig. 9. The dependence of absorption of the equilibrium concentration BM for TiO₂ (own study)



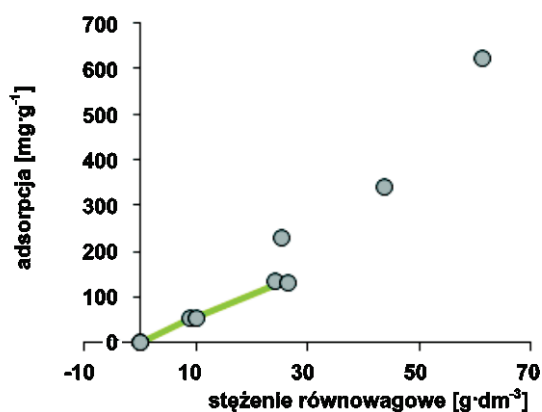
Rys. 10. Wartości współczynników równania Langmuira dla BM-TiO₂ w zakresie 0–30 mg·dm⁻³ (opracowanie własne)

Fig. 10. Calculation of Langmuir equation coefficients for BM-TiO₂ in the range of 0–30 mg·dm⁻³ (own study)

Podobnie jak dla adsorpcji błękitu metylenowego na kaolinie wyznaczono wartości współczynników równania Langmuira, a następnie wykonano wykresy teoretyczne.

Otrzymano: $a_m = 909,09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $b = 0,0067$, $S = 2309,09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

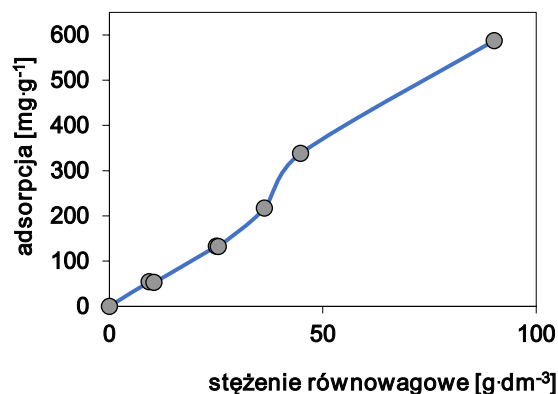
Po wyliczeniu współczynników równania Langmuira wyznaczono izotermy teoretyczne, przedstawione na rysunku 11.



Rys. 11. Teoretyczne izotermy adsorpcji BM na TiO₂ (opracowanie własne)

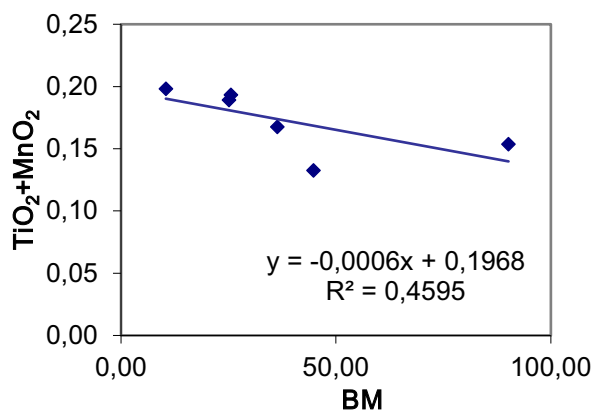
Fig. 11. Theoretical BM adsorption isotherms on TiO₂ (own study)

Następnie obliczono wartości współczynnika Langmuira dla próby dwutlenku tytanu oraz dwutlenku manganu. Wyniki przedstawiono na rysunkach 12 oraz 13.



Rys. 12. Zależność adsorpcji stężenia równowagowego BM dla $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (opracowanie własne)

Fig. 12. Absorption dependence of the BM equilibrium concentration for $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (own study)

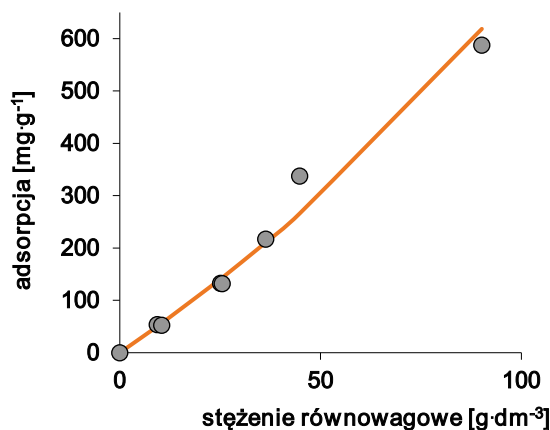


Rys. 13. Wartości współczynników równania Langmuira dla BM- $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ w zakresie 0–30 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (opracowanie własne)

Fig. 13. Calculation of Langmuir equation coefficients for BM- $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ in the range of 0–30 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (own study)

Otrzymano: $a_m = -2000,00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $b = -0,0026$, $S = -5080,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

W tym przypadku ujemne wartości współczynników świadczą o tym, że równanie Langmuira nie jest odpowiednie do opisu adsorbentów. Po wyliczeniu współczynnika Langmuira wyznaczono izotermy teoretyczne i przedstawiono je na rysunku 14.



Rys. 14. Teoretyczne izotermy adsorpcji BM na $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (opracowanie własne)

Fig. 14. Theoretical BM adsorption isotherms on $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ (own study)

Wygląd krzywej teoretycznej izotermy adsorpcji znacznie odbiega od izotermy Langmuira; wraz ze wzrostem stężenia równowagowego następuje duży wzrost wartości adsorpcji (inaczej niż w przypadku izotermy Langmuira).

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 analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że badane substancje (TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$) adsorbują znacznie więcej błękitu metylenowego niż kaolin. Mogą zatem być efektywnymi adsorbentami dla substancji o charakterze kationowym. Można przypuszczać, że TiO_2 oraz $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ posiadają na powierzchni więcej centrów aktywnych o charakterze anionowym niż kaolin.

LITERATURA

- [1] KIELCEW N.W.: Inżynieria chemiczna. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1980.
- [2] OŚCIK J.: Adsorpcja. Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa, 1979.
- [3] PADEREWSKI M., Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa, 1999.
- [4] SARBAK Z.: Adsorpcja i Adsorbenty. Teoria i Zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe UAM Poznań, 2000.
- [5] SARBAK Z.: Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów. UAM Poznań, 2010.
- [6] WILCZYŃSKI T.: Sorbenty. podział i kryteria doboru. Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, 2006.

DETERMINATION OF ADSORPTION ISOTHERM FOR ADSORBENTS BASED ON TITANIUM DIOXIDE

Summary: Adsorption is one of the most important processes occurring on the surfaces of adsorbents. A thorough examination of sorption properties also allows the specification of further use of a given material. In order to determine the properties of the tested titanium dioxide and titanium dioxide with manganese dioxide samples, isotherms of methylene blue adsorption on the tested materials: TiO_2 and $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ were determined. These substances are used in the process of cleaning the environment of pollution caused by petroleum products, which pose a serious threat to the entire ecosystem. Laboratory tests allow for a more accurate understanding of the properties of sorbent and determination of increasingly modern and more effective ways of utilizing oil spills and its derivatives during processing, transport and operation.

Key words: adsorption, sorption, isotherms