

Primjena imobiliziranog TiO₂ za uklanjanje Cu(II) iona

I. Jajčinović, A. Štrkalj* i I. Brnardić

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Hrvatska

Sažetak

U ovoj studiji istraživana je adsorpcija Cu(II) iona na smjesi anatasa i rutila, dviju polimorfni formi TiO₂. Istražen je učinak vremena kontakta adsorbens/adsorbat i učinak početne koncentracije Cu(II) na adsorpciju. Rezultati su pokazali da ravnoteža nastupa već nakon jedne minute kontakta Cu(II) i TiO₂ te da kapacitet adsorpcije raste s porastom početne koncentracije Cu(II) iona. Eksperimentalni podatci obrađeni su Langmuirovom i Freundlichovom izotermom. Dobiveni rezultati ukazuju da Freundlichov model bolje opisuje ispitivani adsorpcijski sustav te da je adsorpcija fizikalne prirode.

Ključne riječi

Adsorpcija, Cu(II) ioni, TiO₂, izoterme

1. Uvod

Teški metali sastavni su dio Zemljine biosfere. Prisutni su u različitim kemijskim oblicima i oksidacijskim stanjima. Osim toga, uslijed ljudskog djelovanja dolazi do akumuliranja teških metala u prirodi, što predstavlja značajan ekološki problem. Toksičnost i migracija u prirodi ovisi o vrsti teških metala i njihovim kemijskim svojstvima. Dodatno, i njihova koncentracija ima značajnu ulogu u djelovanju na živi svijet. Mogućnost akumuliranja u ljudskom organizmu, sudjelovanje u staničnim reakcijama, sposobnost keliranja i stvaranja sulfida s biološki aktivnim tvarima kao što su enzimi te mogućnost tvorbe organometalnih spojeva neki su od razloga njihova štetnog utjecaja na ljudsko zdravlje.¹ S obzirom na navedeno nužno je kontinuirano praćenje teških metala u vodi, tlu i zraku kao i njihovo uklanjanje.

Danas se za uklanjanje teških metala iz vode primjenjuju metode poput membranske filtracije, ionske izmjene, kemijskog taloženja, adsorpcije i sl. Metode se pokušavaju unaprijediti, ali se intenzivno radi i na osmišljavanju novih postupaka u svrhu što veće učinkovitosti uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Metoda na čijem se poboljšanju intenzivno radi je adsorpcija. Ta se metoda temelji na upotrebi adsorbensa kao sredstva na čijoj površini dolazi do vezanja teških metala, što omogućava njihovo izdvajanje iz otpadnih voda. Kao adsorbens najčešće se upotrebljava aktivni ugljen budući da je jedan od adsorbensa s najvećim adsorpcijskim kapacitetom. Međutim primjena aktivnog ugljena postaje sve manje zastupljena zbog ekonomskih razloga (visoke cijena adsorbensa kao i visoki troškovi regeneracije). Iz tog su razloga značajna istraživanja o mogućnosti primjene drugih materijala koji bi pokazali odgovarajuća adsorpcijska svojstva, a pritom imali nižu cijenu. Unazad nekoliko godina otpadni materijali, ali i metalni oksidi i hidroksidi istražuju se kao mogući adsorbensi.²

Metalni oksidi poput ZnO, Al₂O₃, CaO, MgO, TiO₂, SiO₂ imaju veliku specifičnu površinu, što je jedno od važnih svojstava dobrog adsorbensa. Rasprostranjeni su u prirodi, ali se lako mogu i sintetizirati u laboratorijskim uvjetima, netoksični su te se lako skladište.³ TiO₂ (posebno njegove polimorfne forme) često je istraživana metalni oksid. Posebno se ističu njegova fotokatalitička svojstva, ali i visok kapacitet ionske izmjene i adsorpcije.⁴ U do sada prikazanim studijama najčešće su istraživana adsorpcijska svojstva TiO₂ u obliku nanocijevi, ali i nekih drugih formi te u nešto manjoj mjeri anatasa i/ili smjese anatasa i rutila.^{5–7} Studije pokazuju da TiO₂ bez obzira na formu koja se upotrebljava pokazuje dobra adsorpcijska svojstva s vrlo brzim postizanjem ravnotežnog vremena.^{7–9}

U ovom radu istraživana je mogućnost adsorpcije Cu(II) iona iz vodene otopine na smjesi polimorfni formi TiO₂-anatasa i rutilu. Budući da je u do sada objavljenoj literaturi primjena TiO₂ u obliku smjese anatasa i rutila kao potencijalnog adsorbensa slabije proučavana, ovo istraživanje ujedno predstavlja i novitet u ovom području.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Priprema adsorbensa i adsorbata

Adsorpcijska kapacitet TiO₂ istraživana je na smjesi dviju polimorfni formi TiO₂ (anatas i rutil). Adsorbens je pripremljen sol-gel metodom. Na mrežicu od staklenih vlakana (CM 300/300, $\rho = 610 \text{ g m}^{-3}$) sol-gel metodom imobiliziran je komercijalni TiO₂ (definiranog sastava i udjela komponenti) (Aeroxide® P25, Evonik, Njemačka). Suspenzija iz koje se nanosi TiO₂ na mrežicu od staklenih vlakana pripravljena je miješanjem TiO₂ s destiliranom vodom i etanolom na magnetskoj miješalici. pH vrijednost suspenzije podešavana je dodavanjem octene kiseline uz miješanje do pH 1,5 – 2. Nakon postizanja željene pH vrijednosti, nastavljeno je miješanje suspenzije u razdoblju od 15 min,

* Autor za dopisivanje: izv. prof. dr. sc. Anita Štrkalj,
e-pošta: strkalj@simet.unizg.hr

nakon čega je provedena homogenizacija ultrazvukom u trajanju od 3 min (ultrazvučna kupelj snage 120 W, frekvencija 40 kHz). Dodan je tetraetoksilan (TEOS, VWR Chemicals, SAD) te je provedeno miješanje u razdoblju od 60 min pri temperaturi od 50 °C. U tako priređenu suspenziju uranjane su mrežice od staklenih vlakana te su sušene 30 min u laboratorijskom sušioniku na 70 °C. Postupak uranjanja i sušenja ponovljen je 4 puta kako bi se dobila masa imobiliziranog sloja od 0,2 g. Mrežice od staklenih vlakana s imobiliziranim slojem ostavljene su na zraku 7 dana, nakon čega su isprane i osušene te je određena masa imobiliziranog adsorbensa.

Kao adsorbat upotrijebljena je otopina Cu(II) iona pripremljena otapanjem čistog bakra u nitratnoj kiselini.

Svi adsorpcijski eksperimenti provedeni su u šaržnom pilot-reaktoru dimenzija 4,5 × 17,5 cm uz recirkulaciju reakcijske otopine pomoću peristaltičkih crpki protoka 48 cm³ min⁻¹. U reaktor je smještena mrežica od staklenih vlakana s TiO₂, koja je stavljena u kontakt sa 100 cm³ otopine Cu(II) iona koncentracije 1000 mg dm⁻³. Radi određivanja ravnotežnog vremena periodički svake minute (ukupno 10 min) uzimani su uzorci otopine Cu(II) iona. Koncentracija otopine nakon adsorpcije određivana je upotrebom UV/Vis spektrofotometra uz primjenu standardne procedure.¹⁰

Drugi dio eksperimenta proveden je tako da je 100 cm³ otopine Cu(II) iona početne koncentracije 300, 500 i 1000 mg dm⁻³ stavljeno u kontakt s TiO₂, koji je nanesen na mrežicu od staklenih vlakana. Vrijeme kontakta adsorbensa i adsorbata bilo je 1 min (ravnotežno vrijeme). Koncentracija otopine nakon adsorpcije određivana je upotrebom UV/Vis spektrofotometra uz primjenu standardne procedure.¹⁰

Svi eksperimenti provedeni su pri pH > 8 (pH sustava Cu(II) ioni/TiO₂) i temperaturi od 20 °C.

Iz dobivenih podataka računat je kapacitet adsorpcije prema jedn. (1):

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \cdot V, \quad (1)$$

gdje je:

q_e – kapacitet adsorpcije (mg g⁻¹),

c_0 – početna koncentracija Cu(II) iona u otopini (mg dm⁻³),

c_e – ravnotežna koncentracija Cu(II) iona u otopini (mg dm⁻³),

m – masa TiO₂ (g),

V – volumen otopine Cu(II) iona (dm³).

Za opis ravnotežnog stanja primijenjena su dva najčešća adsorpcijska modela, Langmuirov i Freundlichov. Opći oblici navedenih modela prikazani su jedn. (2) i (3).

Opći oblik Langmuirove adsorpcijske izoterme:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e}, \quad (2)$$

gdje je:

q_e – kapacitet adsorpcije (mg g⁻¹),

c_e – ravnotežna koncentracija Cu(II) iona u otopini (mg dm⁻³),

q_m – maksimalni kapacitet adsorpcije (mg g⁻¹),

K_L – Langmuirova konstanta (dm³ mg⁻¹).

Opći oblik Freundlichove adsorpcijske izoterme:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n}, \quad (3)$$

gdje je:

q_e – kapacitet adsorpcije (mg g⁻¹),

c_e – ravnotežna koncentracija Cu(II) iona u otopini (mg dm⁻³),

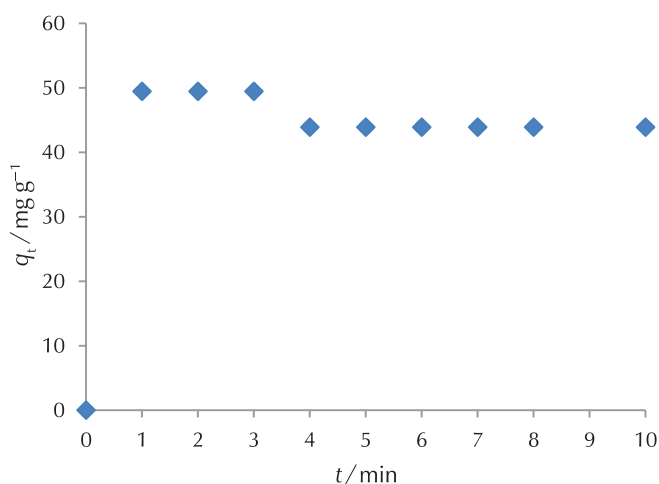
K_F i n – Freundlichove konstante,

$1/n$ – koeficijent koji ukazuje na intenzitet adsorpcije

3. Rezultati i rasprava

3.1. Učinak vremena kontakta

Učinak vremena kontakta ($q_t = f(t)$) na adsorpciju Cu(II) iona na TiO₂ određen je za početnu koncentraciju Cu(II) iona od 1000 mg dm⁻³. Na slici 1 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije (q_t) o vremenu kontakta (t).



Slika 1 – Ovisnost kapaciteta adsorpcije (q_t) o vremenu kontakta (t) adsorbens/adsorbat

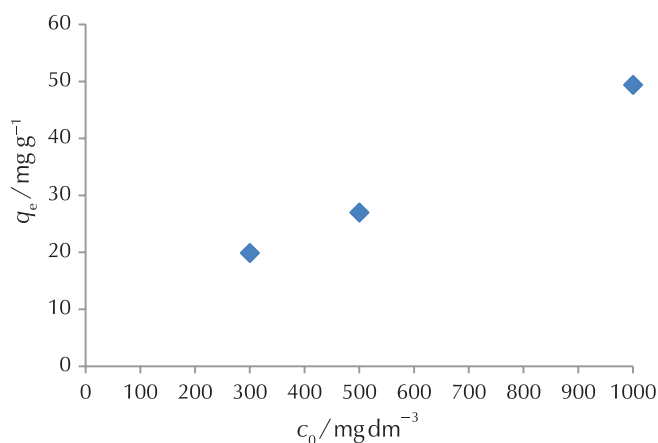
Fig. 1 – Dependence of adsorption capacity (q_t) on adsorbent/adsorbate contact time (t)

Kapacitet adsorpcije je vrlo važan čimbenik budući da pokazuje koliko se iona iz otopine adsorbiralo na površinu adsorbensa.¹¹ Kapacitet adsorpcije Cu(II) iona na TiO₂ iznosi 49,4 mg g⁻¹. Na slici 1 vidljivo je da se adsorpcija Cu(II) iona događa vrlo brzo. Ravnotežno stanje postiže se naglo, gotovo trenutno, već u prvom minuti. Do brzog postizanja ravnoteže vjerojatno dolazi zbog visokog adsorpcij-

skog afiniteta TiO₂ prema Cu(II) ionima, ali i zbog relativno visoke koncentracije Cu(II) iona koji vrlo brzo popune sva slobodna mjesta na površini adsorbensa. Takav rezultat nije neobičan budući da su i drugi autori u studijama u kojima su istraživali ravnotežno stanje različitih metalnih iona na TiO₂ došli do sličnog zaključka.^{12,13,14} U studiji autora *Kanna i dr.*¹² ravnoteža se postiže za 10, odnosno 15 min ovisno o vrsti metalnih iona, formi i obliku TiO₂. Autori *Asuha i dr.*¹³ istraživali su adsorpciju Cr(VI) iona na TiO₂ i ustanovili da se ravnoteža postiže za 20 min. U istraživanju *Vassileve i dr.*¹⁴, koje se temelji na proučavanju anatasa kao i u istraživanjima *Mironyuka i dr.*¹⁵, koji su izučavali adsorpciju na metoporoznom TiO₂ ravnoteža je postignuta za jednu odnosno nešto više od 2 min.

3.2. Učinak početne koncentracije Cu(II) iona

Na slici 2 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije o početnoj koncentraciji Cu(II) iona.



Slika 2 – Ovisnost kapaciteta adsorpcije o početnoj koncentraciji Cu(II) iona

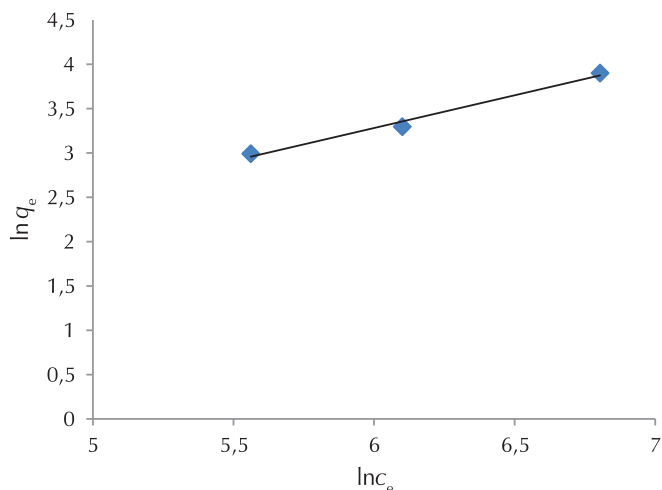
Fig. 2 – Dependence of adsorption capacity on the initial concentration of Cu(II) ions

Kapacitet adsorpcije Cu(II) iona na TiO₂ proporcionalan je koncentraciji Cu(II) (slika 2). Za istražene početne koncentracije Cu(II) iona (300, 500 i 1000 mg dm⁻³) trend porasta kapaciteta adsorpcije gotovo je linearan.

Najmanji kapacitet adsorpcije od 19,9 mg g⁻¹ postignut je pri najnižoj istraženju koncentraciji Cu(II) iona (300 mg dm⁻³), dok je najveći kapacitet adsorpcije od 49,4 mg g⁻¹ postignut pri koncentraciji Cu(II) iona od 1000 mg dm⁻³.

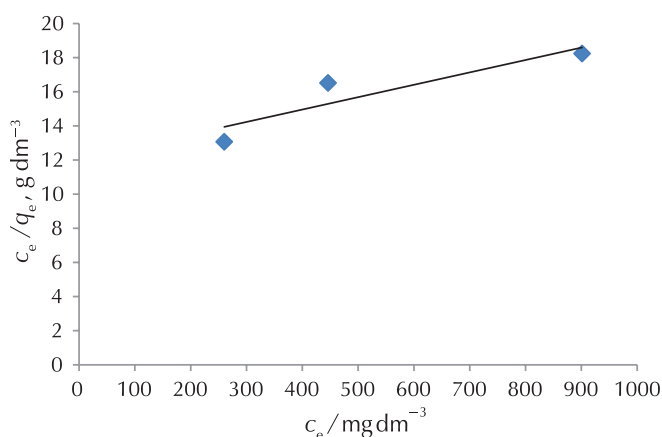
Prema literaturnim podacima⁷ pri pH > 8 TiO₂ je negativno nabijen u obliku TiO⁻. Istodobno su Cu(II) ioni u otopini prisutni u nekoliko različitih pozitivno nabijenih oblika, Cu₂(OH)₂²⁺, Cu(OH)⁺, što pogoduje vezanju na negativno nabijeni TiO⁻. Osim toga, porastom koncentracije otopine više je bakrenih iona, veći je kontakt adsorbens-adsorbat te se samim time i više iona smješta na površinu titanijeva oksida.

Za bolje razumijevanje adsorpcijskog procesa eksperimentalni podatci su objašnjeni izotermnim modelima po Langmuiru i Freundlichu. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 3 i 4. Za određivanje parametara Langmuirove i Freundlichove adsorpcijske izoterme primijenjena je linearna regresijska analiza. Parametri q_m , K_L , n i K_F izračunati su iz grafičkog odnosa $1/q_e$ i $1/c_e$, odnosno $\ln q_e$ i $\ln c_e$, i prikazani u tablici 1.



Slika 3 – Freundlichova izoterma za adsorpcijski sustav Cu(II)/TiO₂

Fig. 3 – Freundlich isotherm for Cu (II)/TiO₂ adsorption system



Slika 4 – Langmuirova izoterma za adsorpcijski sustav Cu(II)/TiO₂

Fig. 4 – Langmuir isotherm for Cu (II)/TiO₂ adsorption system

Tablica 1 – Parametri adsorpcijskih izoterma
Table 1 – Parameters of adsorption isotherms

Freundlichov model	K_F	$1/n$	r^2
	0,07	0,7382	0,9877
Langmuirov model	K_L /dm ³ mg ⁻¹	q_m /mg g ⁻¹	r^2
	0,0006	136,98	0,8279

Za odabir izotermnog modela koji najbolje opisuje adsorpcijski sustav upotrebljava se koeficijent determinacije r^2 . Prema Šošiću i dr.¹⁶, smatra se da koeficijent korelacije koji se kreće u intervalu 0,64 – 1 ukazuje na čvrstu korelaciju, odnosno da je model čiji je koeficijent korelacije u spomenutom intervalu reprezentativniji. S obzirom na navedeno, može se zaključiti da se adsorpcija Cu(II) iona na TiO₂ odvija i po Freundlichovom i po Langmuirovom modelu (tablica 1). Međutim, osim koeficijenta determinacije i drugi parametri adsorpcijskih izoterma ukazuju na model po kojem se odvija adsorpcija. Smatra se da je u slučaju niske vrijednosti Langmuirove konstante K_L kompleks koji nastaje na adsorbensu vezanjem adsorbata nestabilan. Također, kapaciteti adsorpcije dobiveni teorijski i eksperimentalno (iz Langmuirove izoterme) trebaju imati što sličnije vrijednosti. Važan parametar je i konstanta $1/n$ (iz Freundlichove izoterme). Ta konstanta ukazuje na heterogenost površine, ali i na intenzitet adsorpcije.¹¹ Obično je u sustavima u kojima je favoriziran taj tip adsorpcije konstanta $1/n$ u intervalu 0 – 1, najčešće 0,7 – 1. U ispitivanom sustavu Cu(II)/TiO₂ Langmuirova konstanta K_L vrlo je niska, 0,0006 dm³ mg⁻¹, a kapaciteti adsorpcije dobiveni eksperimentalno q_e (49,4 mg g⁻¹) i teorijski q_m (136,98 mg g⁻¹) znatno se razlikuju. Površina TiO₂ nanosenog na mrežice od staklenih vlakana je heterogena, što je potvrđeno u ranijim istraživanjima,¹⁷ a Freundlichova konstanta $1/n$ koja iznosi 0,7382 ukazuje na favoriziranu adsorpciju. S obzirom na navedeno, može se zaključiti da se adsorpcija Cu(II) iona na TiO₂ odvija prema Freundlichovom modelu, odnosno kao fizikalna adsorpcija na heterogenoj površini i u više slojeva.

4. Zaključak

Rezultati su pokazali da TiO₂ ima dobra adsorpcijska svojstva prema ionima Cu(II) u ispitivanim uvjetima, što ujedno ukazuje na moguću primjenu TiO₂ kao potencijalnog adsorbensa za uklanjanje Cu(II) iona. Adsorpcijska ravnoteža postiže se naglo i vrlo brzo već u prvoj minuti kontakta adsorbens/adsorbat. Pri tome se postiže kapacitet adsorpcije od 49,4 mg g⁻¹. Adsorpcija Cu(II) iona na TiO₂ ovisi o početnoj koncentraciji Cu(II) iona u otopini. Porastom koncentracije raste i kapacitet adsorpcije. Eksperimentalni podatci bolje se opisuju Freundlichovom nego Langmuirovom izotermom, što znači da se adsorpcija Cu(II) na površini TiO₂ odvija u više slojeva i kao fizikalna adsorpcija.

ZAHVALA

Ovaj rad sufinanciran je kroz projekte OS-Mi "Otpad i sunce u službi fotokatalitičke razgradnje mikroonečišćivala u vodama" podržan od Europskog fonda za regionalni razvoj, KK.01.1.1.04.0006.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

C_0	– početna koncentracija Cu(II) iona u otopini, mg dm ⁻³ – initial concentration of Cu(II) ions in solution, mg dm ⁻³
C_e	– ravnotežna koncentracija Cu(II) iona u otopini, mg dm ⁻³ – equilibrium concentration of Cu(II) ions in solution, mg dm ⁻³
K_f i n	– Freundlichove konstante – Freundlich constants
K_L	– Langmuirova konstanta, dm ³ mg ⁻¹ – Langmuir constant, dm ³ mg ⁻¹
m	– masa TiO ₂ , g – mass TiO ₂ , g
r^2	– koeficijent determinacije – coefficient of determination
q_e	– kapacitet adsorpcije, mg g ⁻¹ – adsorption capacity, mg g ⁻¹
q_m	– maksimalni kapacitet adsorpcije, mg g ⁻¹ – maximum adsorption capacity, mg g ⁻¹
V	– volumen otopine Cu(II) iona, dm ³ – volume of Cu(II) ion solution, dm ³

Literatura

References

1. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton, Heavy Metal Toxicity and the Environment, Molecular, Clin. Environ. Toxicol. **101** (2012) 133–164, doi: https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
2. R. C. Bansal, M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group, London, 2005., doi: <https://doi.org/10.1201/9781420028812>.
3. D. Tušek, I. Cetina, V. Pehar, Suvremena sredstva za dekontaminaciju bojnih otrova: II. dio – metalni oksidi, Kem. Ind. **69** (1-2) (2020) 25–34, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.021b>.
4. A. J. McQuillan, M. Osawa, D. Peak, B. Ren, Z. Tian, Experiments on adsorption at hydrous metal oxide surfaces using attenuated total reflection infrared spectroscopy, Pure Appl. Chem. **91** (2019) 2043–2061, doi: <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0211>.
5. B. A. Lajayer, N. Najafi, E. Moghiseh, M. Mosafari, J. Hadian, Removal of heavy metals (Cu²⁺ and Cd²⁺) from effluent using gamma irradiation, titanium dioxide nanoparticles and methanol, J. Nanostruct. Chem. **8** (2018) 483–496, doi: <https://doi.org/10.1007/s40097-018-0292-3>.
6. J. Seidlerova, I. Šafarik, L. Rozumova, M. Šafarikova, O. Motyka, TiO₂-based sorbent of lead ions, Procedia Mater. Sci. **12** (2016) 147–152, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2016.03.026>.
7. D. Vu, Z. Li, H. Zhang, W. Wang, Z. Wang, X. Xu, B. Dong, C. Wang, Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by anatase

- mesoporous TiO₂ nanofibers prepared via electrospinning, *J. Colloid Interface Sci.* **367** (2012) 429–435, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.088>
8. M. A. Barakat, Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂-solution interface, *J. Colloid Interface Sci.* **291** (2005) 345–352.
 9. M. Kim, K. Hong, J. G. Chung, Removal of Cu(II) from aqueous solutions by adsorption process with anatase-type titanium dioxide, *Water Res.* **37** (2003) 3524–3529.
 10. J. Fries, H. Getrost, *Organic Reagents for Trace Analysis*, Merck, Darmstadt, 1977.
 11. F. B. Aarden, Adsorption onto Heterogeneous Porous Materials, Equilibrium and Kinetics, Technische Universiteit, Eindhoven, 2001.
 12. M. Kanna, S. Wongnawa, P. Sherdshoopongse, P. Boonsin, Adsorption behavior of some metal ions on hydrated amorphous titanium dioxide surface, *J. Sci. Technol.* **27** (2005) 1017–1026.
 13. S. Asuha, X. G. Zhou, S. Zhao, Adsorption of methyl orange and Cr(VI) on mesoporous TiO₂ prepared by hydrothermal method, *J. Hazard. Mater.* **181** (2010) 204–210, doi: <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2010.04.117>.
 14. E. Vassileva, I. Proinova, K. Hadjiivanov, Solid-Phase Extraction of Heavy Metal Ions on a High Surface Area Titanium Dioxide (Anatase), *Analyst* **121** (1996) 607–612, doi: <https://doi.org/10.1039/an9962100607>.
 15. I. Mironyuka, I. Mykytyna, H. Vasylyevab, K. Savkaa, Sodium-modified mesoporous TiO₂: Sol-gel synthesis, characterization and adsorption activity toward heavy metal cations, *J. Mol. Liq.* **316** (2019) 19968–19981, doi: <https://doi.org/10.3390/ma11101910>.
 16. I. Šošić, V. Serdar, *Uvod u statistiku*, Školska knjiga, Zagreb, 2002.
 17. I. Jajčinović, I. Brnardić, S. Kožuh, K. Tolić, Proceedings book of 18th International Foundrymen Conference, ur. N. Dolić, Z. Zovko Brodarac, A. Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2019., str. 247–254.

SUMMARY

Application of Immobilized TiO₂ for Removal of Cu(II) Ions

Igor Jajčinović, Anita Štrkalj,* and Ivan Brnardić

The adsorption of Cu(II) ions on a mixture of anatase and rutile, two polymorphic forms of TiO₂, was investigated. The influence of the adsorbent/adsorbate contact time as well as the influence of the initial concentration of Cu(II) on the adsorption was monitored. The results showed that equilibrium occurred after only one minute of contact of Cu(II) and TiO₂, and that the adsorption capacity increased with initial concentration of Cu(II) ions. Experimental data were processed by Langmuir and Freundlich isotherm. The obtained results showed that the Freundlich model better described the investigated adsorption system, and that the adsorption was of a physical nature.

Keywords

Adsorption, Cu(II) ions, TiO₂, isotherms

University of Zagreb,
Faculty of Metallurgy
Aleja narodnih heroja 3
44 000 Sisak, Croatia

Original scientific paper
Received December 16, 2020
Accepted January 4, 2021