

WPLYW SURFAKTANTÓW NA WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE SUBSTANCJI ORGANICZNYCH I JONÓW METALI CIĘŻKICH W UKŁADACH KOLOIDALNYCH

EFFECT OF SURFACTANTS ON THE ADSORPTION
PROPERTIES OF ORGANIC SUBSTANCES
AND HEAVY METAL IONS IN COLLOIDAL SYSTEMS

Stanisław Chibowski*, Małgorzata Wiśniewska

*Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Instytut Nauk Chemicznych,
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie,
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3,
20-031 Lublin*

**e-mail: stanislaw.chibowski@poczta.umcs.lublin.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Zachowanie się surfaktantów w roztworach i na granicy faz ciało stałe-roztwór w obecności innych związków
2. Wpływ surfaktantu na adsorpcję polimeru na powierzchni tlenków metali
3. Wpływ surfaktantów o różnym charakterze jonowym na adsorpcję barwników na powierzchni tlenków mieszanych
4. Wpływ surfaktantów o różnym charakterze jonowym na adsorpcję polimerów i jonów metali ciężkich na powierzchni węgli aktywnych

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Stanisław Chibowski jest emerytowanym profesorem Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, zatrudnionym obecnie jako wolontariusz w Instytucie Nauk Chemicznych Wydziału Chemii UMCS. Stopień magistra uzyskał w 1971 r., doktora – 1980 r., doktora habilitowanego 1990 r., a tytuł profesora w 2002 r. Jego zainteresowania naukowe dotyczą zagadnień związanych z adsorpcją związków wielkocząsteczkowych, zjawisk stabilizacyjno – flokulacyjnych w układach koloidalnych ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów fizykochemicznych przebiegających w takich układach. Prowadził także szeroko zakrojone badania nad skażeniami radiochemicznymi środowiska naturalnego Polski.

Jego dorobek naukowy obejmuje 160 artykułów z bazy Journal Citation Reports, oraz 148 innych artykułów naukowych oraz 17 rozdziałów w książkach i monografiach. Jego prace były cytowane 1810 razy, a indeks h wynosi 24. Brał udział w realizacji wielu grantów krajowych i 2 międzynarodowych, zarówno jako kierownik, jak i wykonawca.

W latach 1996 – 2002 pełnił funkcję prodziekana ds. Studenckich i Dydaktycznych na Wydziale Chemii UMCS a w latach 2002 – 2005 prorektora ds. Studenckich i Nauczania UMCS, a w latach 2008 – 2012 prorektora ds. Kształcenia UMCS.

Od roku 1999 do roku 2016 był kierownikiem Zakładu Radiochemii i Chemii Koloidów.



<https://orcid.org/0000-0002-3549-0172>



Prof. dr hab. Małgorzata Wiśniewska jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym Instytutu Nauk Chemicznych na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Stopień magistra uzyskała w 1998 r., doktora – w 2002 r., doktora habilitowanego – w 2011 r., a tytuł naukowy profesora w 2019 r. Obszar jej zainteresowań badawczych obejmuje procesy adsorpcji związków wielkocząsteczkowych na powierzchniach zdyspergowanych ciał stałych.

Jej dorobek naukowy obejmuje 138 artykułów z bazy Journal Citation Reports znajdujących się na aktualnie obowiązującej liście MNiSW, 48 innych artykułów oraz 16 rozdziałów w książkach i monografiach. Jej prace były cytowane 2022 razy, a indeks h wynosi 25. Brała udział w realizacji 3 grantów krajowych i 2 międzynarodowych zarówno jako kierownik, jak i wykonawca.



<https://orcid.org/0000-0003-4003-9877>

ABSTRACT

The main purpose of this paper is description of the mechanisms governing the adsorption process of organic substances (such as polymers and dyes soluble in water) and inorganic substances (i.e. heavy metal ions) on the solid surface in the presence of synthetic surfactants of various ionic nature (anionic SDS, cationic CTAB and nonionic Triton X-100). The following polymers were applied: polyacrylamide, poly(ethylene glycol), poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid). Moreover, the mono-, di- and triazo dyes with acidic, reactive and direct characters were used. Metal oxides – both simple (alumina, zirconia, titania) and mixed (double: silica-alumina, silica-titania and triple: alumina-silica-titania), as well as activated carbons obtained from biomass and peat were applied in the role of adsorbents. The effects of solution pH, ionic character of adsorbate, its molecular weight, elemental composition of the solid, its acid-base properties and textural structure, were determined. The understanding of the phenomena occurring at this type of interface is extremely important for the effective control of colloidal suspensions stability, which is essential for practical applications. The formation of mixed adsorption layers composed of polymer-surfactant, dye-surfactant or polymer-surfactant-metal ion complexes results in many cases in a significant modification of the surface properties of solids, which is manifested not only by the changes in amount of bound adsorbate, but also by the changes in the structure of electrical double layer.

The analysis of the obtained results indicated two main mechanisms of the surfactants influence on the adsorption process of organic and inorganic substances in colloidal systems containing a highly dispersed solid. The first one is the formation of polymer-surfactant, dye-surfactant or polymer-surfactant-metal complexes through both hydrophobic and electrostatic interactions, which show different affinity to the adsorbent surface. In most of the examined systems, these complexes were effectively bound at the solid-liquid interface, which resulted in the adsorption increase of polymer, dye and heavy metal ions. The second important mechanism is the competition of surfactant molecules and other adsorbates for the active sites of the solid surface (the components of mixed adsorbates had the same ionic character). As a result of these two processes, mixed adsorption layers with a specific structure were formed, which determined the stability of the colloidal suspension.

Keywords: competitive adsorption, surfactant, dyes removal, polymer-surfactant complexes, suspension stability, electrical double layer

Słowa kluczowe: adsorpcja konkurencyjna, surfaktant, usuwanie barwników, kompleksy polimer-surfaktant, stabilność suspensji, podwójna warstwa elektryczna

WPROWADZENIE

Granica faz ciało stałe – roztwór o różnym składzie chemicznym stanowi obszerną dziedzinę badań naukowych. Badania te prowadzone są w celu wyjaśnienia skomplikowanych procesów fizykochemicznych zachodzących w tym obszarze. Dokładne poznanie ich daje podstawę do wykorzystania zachodzących tam zjawisk w szeregu procesach technologicznych przebiegających w różnych gałęziach przemysłowych. Zjawiska te mają również istotne znaczenie w procesach, z którymi spotykamy się w codziennym życiu. Dlatego też poza aspektem czysto poznawczym badania te mają ważne znaczenie praktyczne [1-5].

Pośród związków chemicznych, których adsorpcja na powierzchni ciał stałych odgrywa istotną rolę, należy wymienić związki powierzchniowo czynne, z których większość stanowią tzw. surfaktanty. Różnorodność budowy surfaktantów determinuje szeroki wachlarz ich zastosowań. Procesy adsorpcyjne zachodzące z udziałem surfaktantów na granicy faz ciało stałe – roztwór mogą powodować szereg zmian takich parametrów jak na przykład, napięcie powierzchniowe, a przez to i zwilżalność ciała stałego, zmianę ładunku powierzchniowego, zmianę stabilności suspensji ciała stałego, zmianę trwałości emulsji itp. [6-9]. Wielkość tych zmian zależy od charakteru występujących oddziaływań z powierzchnią ciała stałego, a te z kolei są determinowane przez siłę jonową środowiska, w którym zachodzi badany proces, pH roztworu, obecności innych związków zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Szczególnie dodanie substancji polimerowej do układu zdyspergowane ciało stałe – roztwór surfaktanta może w drastyczny sposób zmienić stabilność takiego układu wskutek pojawiających się oddziaływań polimer – surfaktant prowadzących w konsekwencji do tworzenia się kompleksów tych związków [12]. Poprzez odpowiedni dobór substancji polimerowej i surfaktantu, można regulować strukturę tworzących się warstewek adsorpcyjnych na powierzchni ciała stałego. W konsekwencji przekładać się to może na uzyskanie odpowiedniej zwilżalności ciała stałego przez roztwory wodne różnych substancji. Tego typu układy wykorzystywane są, między innymi, w badaniach nad flotacyjnym wzbogacaniem różnych minerałów [13].

Roztwory surfaktantów wykorzystywane są również podczas utylizacji odpadów przemysłowych stanowiących wysoko zdyspergowane suspensje wodne. Zawiesiny te są poważnym zagrożeniem środowiska naturalnego. Zastosowanie w takich wypadkach surfaktantów bądź roztworów mieszanych surfaktant – polimer pozwala nie tylko na wydzielenie fazy stałej, w skład której wchodzi jony różnych metali ciężkich, ale także na odzyskanie wody przemysłowej o wysokim stopniu czystości [14-17].

Dzięki wpływowi surfaktantów na właściwości adsorpcyjne jonów metali ciężkich w układach koloidalnych staje się możliwe ich wydzielenie, co ma bardzo duże znaczenie w zapobieganiu niekorzystnej koncentracji tych metali w środowisku [18-20].

Badania naukowe z wykorzystaniem roztworów surfaktantów w szerokim ujęciu tej problematyki prowadzone były też przez profesora Bogdana Burczyka. Prace

profesora dotyczyły zarówno tematyki syntezy i technologii wytwarzania surfaktantów, jak również oceny ich adsorpcji i agregacji na granicy różnych faz w ujęciu teoretycznym i eksperymentalnym. Były one niewątpliwie inspiracją dla wielu naukowców zajmujących się tą tematyką.

Prezentowana praca odnosi się również do tego typu zagadnień i stawia sobie za cel zbadanie, jaki może mieć wpływ surfaktant na właściwości adsorpcyjne substancji organicznych i nieorganicznych w układach wysoko zdyspersyjnych.

1. ZACHOWANIE SIĘ SURFAKTANTÓW W ROZTWORACH I NA GRANICY FAZ CIAŁO-STALE W OBECNOŚCI INNYCH ZWIĄZKÓW

Cząsteczki związków powierzchniowo czynnych wraz ze wzrostem ich stężenia przejawiają coraz silniejsze zdolności agregacyjne w roztworach wodnych. Po przekroczeniu tzw. krytycznego stężenia micelizacji (CMC) tworzą micelle o różnych kształtach i rozmiarach, tj. kuliste, sferyczne, wydłużone typu pręta, a także kuliste pęcherzyki dwuwarstwowe. Wystąpienie tego zjawiska jest bezpośrednią konsekwencją wzajemnego oddziaływania cząsteczek surfaktantu, obejmującego dużą ich liczbę, czego skutkiem jest powstanie agregatów o określonej strukturze. Struktura ta uzależniona jest od wymiarów, a także charakteru chemicznego oraz jonowego zarówno głowy surfaktantu (jonowa, niejonowa – anionowa, kationowa, amfoteryczna) jak i ogona (fragment węglowodorowy lub fluorowęglowodorowy, obecność rozgałęzienia łańcucha, występowanie wiązań wielkokrotnych i grup aromatycznych) [21].

Należy wspomnieć również o możliwości formowania pewnych struktur agregacyjnych surfaktantu jeszcze przed osiągnięciem CMC, które tworzą się na granicy faz. Należą do nich twory określane mianem hemimiceli i admiceli [22, 23]. Hemimicelle mogą powstawać już przy stężeniu surfaktantu ok. 10 razy mniejszym niż jego krytyczne stężenie micelizacji. Ich struktura przypomina półkoliste twory, w których odpowiednie części surfaktantu grupują się na powierzchni (w zależności od jej właściwości hydrofobowo/hydrofilowych). Z kolei admicelle powstają na skutek oddziaływania utworzonych uprzednio hemimiceli z kolejnymi cząsteczkami surfaktantu, co powoduje formowanie drugiej warstwy związku powierzchniowo czynnego. Admicelle tworzą się przy stężeniu surfaktantu stanowiącym ok. 0,6·CMC.

Wzajemne oddziaływania między cząsteczkami związku powierzchniowo czynnego i makrocząsteczkami syntetycznych polimerów w roztworach wodnych są odpowiedzialne za modyfikację wielu zjawisk o charakterze objętościowym i powierzchniowym zachodzących w takich układach. Należą do nich m.in.: właściwości reologiczne roztworów, przebieg procesu adsorpcji na granicy faz ciała

stałe-ciecz, właściwości elektrokinetyczne i stabilność suspensji koloidalnych, zdolność rozpuszczania w wodzie trudno rozpuszczalnych związków oraz napięcie międzyfazowe ciecz-ciecz [24].

W zależności od rodzaju polimeru i surfaktantu oraz charakteru sił oddziaływania między rozpuszczalnikiem, środkiem powierzchniowo czynnym i związkiem wielkocząsteczkowym (elektrostatyczne, chemiczne, hydrofobowe, van der Waalsa) można wyróżnić różne przypadki zachowania w takich układach, które obejmują brak występowania oraz powstawanie kompleksów polimer-surfaktant o specyficznej strukturze [12]. Poniżej scharakteryzowano osiem najczęściej występujących przypadków.

W pierwszym z nich kompleksy polimer-surfaktant nie tworzą się, co może być spowodowane ich identycznym charakterem jonowym, tzn. oba są niejonowe lub posiadają ładunek o takim samym znaku. W związku z tym podczas ich adsorpcji na granicy faz ciało stałe-roztwór dominującym mechanizmem będzie konkurencja o powierzchniowe miejsca aktywne.

Drugi przypadek dotyczy układu, w którym polimer i surfaktant są różnoimiennie naładowane i ich wzajemny kontakt odbywa się na drodze przyciągania elektrostatycznego. W takich sprzyjających warunkach tworzą się kompleksy o mniejszym ładunku w porównaniu do cząsteczek wyjściowych, a co za tym idzie o mniejszej hydrofilowości. Może to ostatecznie doprowadzić do ich wytrącenia z roztworu.

Kolejna sytuacja ma również miejsce w układach zawierających związek powierzchniowo czynny i polimer o przeciwnych ładunkach. Pojedyncza cząsteczka surfaktantu może oddziaływać z wieloma segmentami/grupami funkcyjnymi obecnymi w obrębie jednego lub kilku łańcuchów polimerowych, tworząc odpowiednio mostek wewnątrzcząsteczkowy lub międzycząsteczkowy.

Następny mechanizm dotyczy zachowania się kopolimerów przypadkowych i blokowych (ze stosunkowo krótkimi blokami). W takiej sytuacji makrocząsteczka kopolimeru przyjmuje konformację charakteryzującą się „segregacją” bloków o różnym charakterze. Cząsteczki związku powierzchniowo czynnego orientują się w określony sposób w kontakcie z domenami polimerowymi o różnych właściwościach hydrofobowo-hydrofilowych, co skutkuje tworzeniem tzw. miceli polimerowych.

Kolejne trzy przypadki odnoszą się do polimerów modyfikowanych w ten sposób, że nabywają one charakteru hydrofobowego. Po pierwsze, pojedyncza cząsteczka surfaktantu może wiązać się swoim fragmentem hydrofobowym z jednym lub wieloma segmentami polimerowymi w obrębie jednej lub wielu makrocząsteczek. Po drugie, klastry/asocjaty cząsteczek związku powierzchniowo czynnego mogą oddziaływać z wieloma hydrofobowo zmodyfikowanymi

segmentami w pojedynczej makrocząsteczce polimeru. Po trzecie, asocjaty cząsteczek surfaktantu mogą łączyć się z każdym hydrofobowo zmodyfikowanym segmentem w łańcuchu polimerowym.

Ostatni przypadek dotyczy sytuacji, w której łańcuchy polimeru częściowo wnikają i owijają się wokół polarnej powierzchni miceli surfaktantu. Pojedyncza makrocząsteczka polimeru może łączyć się w ten sposób z jedną lub wieloma micelami związku powierzchniowo czynnego.

Duży ciężar cząsteczkowy polimeru i jego łańcuchowa budowa sprawia, że możliwych struktur tworzących się kompleksów polimer-surfaktant jest wiele, na co wskazuje ich powyższy przegląd. W ich tworzeniu mogą uczestniczyć pojedyncze cząsteczki surfaktantów, ich asocjaty oraz micelle. W przypadku oddziaływania surfaktantów z mniejszymi cząsteczkami barwnika [25, 26] lub jonami metali [27] możliwości tworzenia kompleksów jest znacznie mniej. Dotyczą one przede wszystkim przyciągania elektrostatycznego surfaktant-barwnik/ion oraz tworzenia między nimi wiązań chemicznych. W przypadku barwników pewne znaczenie mogą mieć również oddziaływania hydrofobowe z cząsteczkami surfaktantów.

Struktura kompleksów polimer-surfaktant, barwnik-surfaktant, czy też jon metalu-surfaktant tworzących się w roztworze wodnym może ulegać również pewnym zmianom podczas ich adsorpcji na powierzchni ciała stałego, co wynika z oddziaływania z grupami powierzchniowymi adsorbentu.

W tabeli 1 zamieszczono charakterystykę wybranych surfaktantów o różnym charakterze jonowym. Są to typowi przedstawiciele surfaktantów syntetycznych reprezentujący poszczególne grupy. Były one wykorzystywane w naszych badaniach, których najważniejsze rezultaty przeanalizowano w kolejnych rozdziałach. Koncentrowały się one przede wszystkim na określeniu właściwości adsorpcyjnych, elektrokinetycznych i stabilnościowych wybranych polimerów, barwników i jonów metali ciężkich w odniesieniu do suspensji cząstek tlenków metali (prostych i złożonych), a także węgla aktywnych rozproszonych w wodnych roztworach zawierających określony związek powierzchniowo czynny.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych surfaktantów syntetycznych o różnym charakterze jonowym
Table 1. Characteristics of selected synthetic surfactants with different ionic character

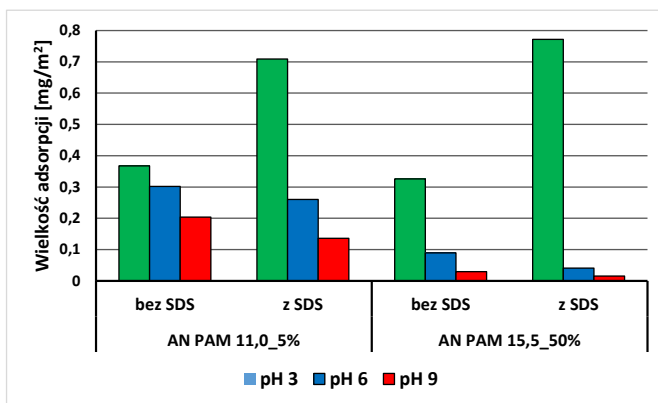
<i>Surfaktant/ rodzaj</i>	<i>Wzór sumaryczny/ masa molowa [g/mol]</i>	<i>Charakter głowy</i>	<i>Charakter ogona</i>
SDS dodecylosiarczan sodu, anionowy	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$ 288,38	anionowa hydrofilowa grupa siarczanowa	hydrofobowy 12-członowy łańcuch węglowodorowy
CTAB bromek heksadecylotrimetylo-	$C_{19}H_{42}BrN$ 364,45	kationowa hydrofilowa grupa trimetyloamoniowa	hydrofobowy 15-członowy łańcuch węglowodorowy

amoniowy, kationowy			
Triton X-100 4-(2,4,4-trimetylopentan- 2-ylo)fenoksypolietoksy etanol, niejonowy	$C_{14}H_{21}(OC_2H_4)_nOH$ n = 9–10 n = 9: 602,80 n = 10: 646,85	hydrofobowy podstawnik wraz z pierścieniem fenolowym	hydrofilowa grupa polioksyetylenowa

2. WPLYW SURFAKTANTU NA ADSORPCJĘ POLIMERU NA POWIERZCHNI TLENKÓW METALI

W wyjaśnieniu zmian stabilności zachodzących w suspensji tlenku metalu w obecności polimeru i surfaktantu, co jest niezwykle istotne z praktycznego punktu widzenia, bardzo pomocne są badania wielkości ich adsorpcji. Dzięki nim można również uzyskać wstępne informacje dotyczące konformacji zaadsorbowanego związku wielkocząsteczkowego na granicy faz tlenek metalu - roztwór elektrolitu.

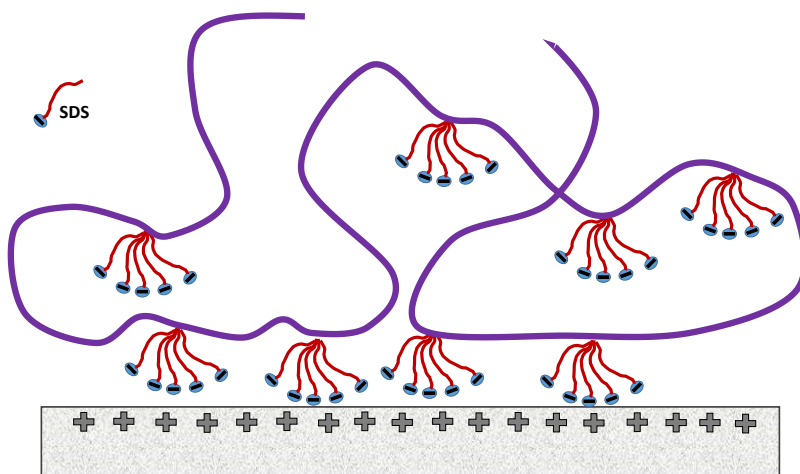
Na rys. 1 zaprezentowano zmiany w powinowactwie adsorpcyjnym poliakryloamidu anionowego (AN PAM) o różnej masie cząsteczkowej (11 000 000 i 15 500 000 Da) i zawartości grup karboksylowych (5 i 50%) na powierzchni nanotlenku cyrkonu(IV) bez oraz w obecności SDS w roztworach o różnym pH. Próbki polimerowe oznaczono odpowiednio AN PAM 11,0_5% i AN PAM 15,5_50% [28, 29].



Rysunek 1. Ilości zaadsorbowanego AN PAM o różnej zawartości grup karboksylowych na powierzchni tlenku cyrkonu(IV) bez oraz w obecności SDS w roztworach o pH 3, 6 i 9; stężenia początkowe AN PAM i SDS wynosiły 100 ppm [28, 29]

Figure 1. Amounts of adsorbed AN PAM with different content of carboxyl groups on the surface of zirconium(IV) oxide without and in the presence of SDS in solutions of pH 3, 6 and 9; the initial concentrations of AN PAM and SDS were 100 ppm [28, 29]

Analiza powyższych danych wykazała, że proces adsorpcji anionowego poliakrylamidu przebiega najefektywniej w suspensjach o pH 3, zarówno w przypadku układów z dodatkiem, jak i bez SDS. Wielkość adsorpcji AN PAM maleje wraz ze wzrostem pH roztworu, ponieważ wzrasta stopień jonizacji polimeru (bardziej rozwinięta konformacja), a dodatkowo powierzchnia ciała stałego przyjmuje ładunek ujemny (punkt ładunku zerowego ZrO_2 (tzw. pzc – ang. point of zero charge) przypada przy pH ok. 6). Dodatek anionowego surfaktantu podwyższa adsorpcję polimeru na powierzchni tlenku cyrkonu(IV) w pH 3. W takich warunkach cząsteczki SDS mogą tworzyć kompleksy z minimalnie zdysocjowanymi makrocząsteczkami PAM na drodze oddziaływań hydrofobowych, zwiększając ich sumaryczny ładunek ujemny, a przez to powinowactwo do dodatnio naładowanej powierzchni ciała stałego. Schematyczne przedstawienie struktury tych kompleksów w warstwie adsorpcyjnej na powierzchni ciała stałego zaprezentowano na rys. 2. Natomiast w pH 6 i 9 ma miejsce konkurencja między oboma adsorbatami o miejsca powierzchniowe ciała stałego, a uzyskane dane [28,29] wskazują, że to SDS ulega preferencyjnej adsorpcji w stosunku do znacznie rozwiniętych łańcuchów makrocząsteczek. W związku z tym prowadzi to do obniżenia ilości polimeru zaadsorbowanego na powierzchni ZrO_2 .



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie struktury kompleksów AN PAM-SDS w roztworach o pH 3 zaadsorbowanych na powierzchni dodatnio naładowanego ZrO_2 [29]

Figure 2. Schematic representation of the structure of AN PAM-SDS complexes in solutions of pH 3 adsorbed on the surface of positively charged ZrO_2 [29]

Określona struktura mieszanej warstwy adsorpcyjnej wpływa także na mechanizmu stabilności badanych suspensji i wielkości agregatów (flokul) tworzonych w układzie (tabela 2) [29].

Tabela 2. Średnice agregatów cząstek ZrO_2 bez i z zaadsorbowanym AN PAM w roztworach o pH 3, 6 i 9, uzyskane pod nieobecność i w obecności SDS; stężenia początkowe AN PAM i SDS wynosiły 100 ppm [29]

Table 2. ZrO_2 aggregate diameters without and with adsorbed AN PAM in solutions of pH 3, 6 and 9, obtained in the absence and presence of SDS; the initial concentrations of AN PAM and SDS were 100 ppm [29]

Układ		Średnica agregatów [nm]		
		pH 3	pH 6	pH 9
ZrO_2	bez SDS	70	743	60
	z SDS	685	660	149
ZrO_2 +AN PAM 11,0_5%	bez SDS	62	694	62
	z SDS	685	660	149
ZrO_2 +AN PAM 15,5_50%	bez SDS	533	767	113
	z SDS	112	118	61

Badania turbidymetryczne wskazały, że suspensja ZrO_2 (bez adsorbatów) odznacza się najmniejszą trwałością w pH 6, w którym cząstki ciała stałego mają zerowy ładunek sumaryczny (a wielkości agregatów osiągają wartość 743 nm). Największy wpływ na stabilność suspencji wywiera obecność SDS w układzie zawierającym AN PAM 11,0_5% w pH 3. W tym przypadku obecność środka powierzchniowo czynnego powoduje znaczne pogorszenie trwałości układu. Proces tworzenia kompleksów polimer-surfaktant prowadzi do wzrostu ujemnego ładunku adsorbentu i następuje skuteczna neutralizacja ładunku powierzchniowego tlenku cyrkonu, co objawia się formowaniem flokul o znacznych rozmiarach (685 nm).

W badaniach określono także wpływ dodatku SDS na mechanizm adsorpcji i grubość warstewki adsorpcyjnej na powierzchni tlenku glinu(III) polimerów niejonowych: (1) poli(glikolu etylenowego) – PEG (o masie cząsteczkowej 2 000 i 20 000 Da – oznaczono je jako PEG 2 i PEG 20) i (2) poli(alkoholu winylowego) – PVA (o masie cząsteczkowej 16 000 i dwóch zawartościach grup octanowych: 87 i 98% - oznaczono odpowiednio PVA 16_87% i PVA 16_98%). Uzyskane dane zebrano w tabeli 3 [30].

Dla wszystkich badanych suspensji obecność anionowego surfaktantu skutkowałą wzrostem adsorpcji polimerów niejonowych, a także tworzeniem grubszych warstewek adsorpcyjnych. Jest to rezultatem formowania się kompleksów polimer-surfaktant za pośrednictwem oddziaływań hydrofobowych (anionowe grupy SDS skierowane są w stronę roztworu), przez co zwiększa się ich powinowactwo adsorpcyjne do dodatnio naładowanej powierzchni Al_2O_3 (pomiaru prowadzono w pH 6, a punkt pH_{pzc} tlenku glinu(III) przypada przy wartości ok. 8).

Adsorpcja takich kompleksów skutkuje także wzrostem grubości warstewki adsorpcyjnej, a obserwowane efekty są większe im wyższa jest masa cząsteczkowa PEG oraz zawartość grup octanowych w łańcuchach PVA.

Tabela 3. Ilości zaadsorbowanego PEG o różnej masie cząsteczkowej oraz PVA o różnej zawartości grup octanowych, a także grubości warstewek adsorpcyjnych tych polimerów utworzone na powierzchni tlenku glinu(III) bez oraz w obecności SDS w roztworach o pH 6; stężenia początkowe PEG, PVA i SDS wynosiły 100 ppm

Table 3. Amounts of adsorbed PEG with different molecular weight and PVA with different content of acetate groups, as well as the thickness of the adsorption layers of these polymers formed on the aluminum(III) oxide surface without and in the presence of SDS in solutions of pH 6; the initial concentrations of PEG, PVA and SDS were 100 ppm

<i>Układ</i>		<i>Wielkość adsorpcji</i> <i>[mg/m²·10²]</i>	<i>Grubość warstwy adsorpcyjnej [nm]</i>
Al₂O₃+PEG 2	bez SDS	1,8	4,8
	z SDS	2,2	5,2
Al₂O₃+PEG 20	bez SDS	3,6	6,4
	z SDS	4,6	6,7
Al₂O₃+PVA 16_87%	bez SDS	2,2	5,8
	z SDS	2,9	6,1
Al₂O₃+PVA 16_98%	bez SDS	3,5	6,7
	z SDS	4,5	7

Podobny mechanizm adsorpcji, oparty na tworzeniu kompleksów polimer-surfaktant był obserwowany dla suspensji tlenku tytanu(IV) w obecności anionowego poli(kwasu akrylowego) – PAA oraz kationowego surfaktantu CTAB w roztworach o pH 6 [31]. Niemniej jednak w tym przypadku kompleksy powstawały na drodze elektrostatycznego przyciągania między różnoimiennie naładowanymi adsorbatami, co prowadziło do wzrostu adsorpcji polimeru. Z kolei dodatek SDS skutkował spadkiem adsorpcji PAA na powierzchni ciała stałego, co było wynikiem adsorpcji konkurencyjnej tych dwóch związków organicznych o identycznym charakterze jonowym.

3. WPLYW SURFAKTANTÓW O RÓŻNYM CHARAKTERZE JONOWYM NA ADSORPCJĘ BARWNIKÓW NA POWIERZCHNI TLENKÓW MIESZANYCH

Tlenki mieszane wykazują wiele interesujących właściwości, takich jak wysoka skuteczność adsorpcyjna, silne własności kwasowo-zasadowe, korzystne parametry teksturalne, obecność wielu rodzajów grup powierzchniowych, wysoka stabilność tworzonych suspensji, a także możliwość formowania nanostruktur [32]. Sprawia to, że układ mieszany dwóch tlenków metali/półmetali ma dużo lepsze parametry aplikacyjne niż pojedyncze tlenki, wchodzące w jego skład. Z tego

powodu, mogą być one wykorzystane między innymi jako sorbenty różnego rodzaju zanieczyszczeń, takich jak jony metali ciężkich, barwniki, surfaktanty, pestycydy, czy też polimery. Otrzymuje się je wieloma metodami, spośród których największym zainteresowaniem cieszą się techniki: pirogeniczna, zol-żel oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD – ang. Chemical Vapour Deposition) [32].

W związku z powyższym przeprowadzono badania mające na celu określenie zdolności adsorpcyjnych wybranych mieszanych tlenków podwójnych i potrójnych w odniesieniu do różnych barwników, stosowanych w dużych ilościach w przemyśle włókienniczym, w obecności surfaktantów o odmiennym charakterze jonowym. Szczegółową charakterystykę zastosowanych tlenków mieszanych i barwników zaprezentowano w tabelach 4 i 5. Ciała stałe zostały otrzymane w Instytucie Chemii Powierzchni Narodowej Akademii Nauk Ukrainy w Kijowie, który ma bogate doświadczenie w syntezie wielu układów kompozytowych o różnym składzie i strukturze, także tych o właściwościach magnetycznych.

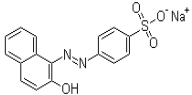
Tabela 4. Charakterystyka wytypowanych do badań tlenków mieszanych

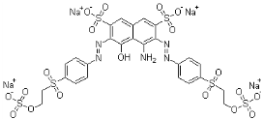
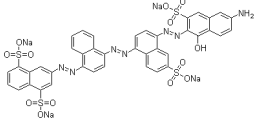
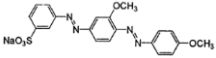
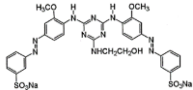
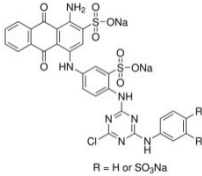
Table 4. Characteristics of mixed oxides selected for studies

<i>Tlenek mieszany/symbol</i>	<i>Skład</i>	<i>Powierzchnia właściwa [m²/g]</i>	<i>Średni rozmiar porów [nm]</i>	<i>Punkt ładunku zerowego pH_{pzc}</i>
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (SA96)	4% SiO ₂ 96% Al ₂ O ₃	75	7,4	4,8
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (SA3)	97% SiO ₂ 3% Al ₂ O ₃	302	7,7	3,5
SiO ₂ -TiO ₂ (ST20)	80% SiO ₂ 20% TiO ₂	84	8,8	4,6
SiO ₂ -TiO ₂ (ST80)	20% SiO ₂ 80% TiO ₂	22	6,7	7,0
Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ (AST88)	4% Al ₂ O ₃ 8% SiO ₂ 88% TiO ₂	39	6,1	4,8

Tabela 5. Charakterystyka zastosowanych barwników

Table 5. Characteristics of used dyes

<i>Barwnik/rodzaj</i>	<i>Masa molowa [g/mol]</i>	<i>Wzór strukturalny</i>	<i>Numer C.I. lub CAS</i>
C.I. Acid Orange 7 (AO7) monoazowy kwasowy	350,32		C.I. No: 15510 CAS No: 633-96-5

C.I. Reactive Black 5 (RB5) diazowy reaktywny	991,82		C.I. No: 20505 CAS No: 12225-25-1/17095-24-8
C.I. Direct Blue 71 (DB71) triazowy bezpośredni	1029,88		C.I. No: 34140 CAS No: 4399-55-7
C.I. Acid Yellow 219 (AY219) diazowy kwasowy	448,43		CAS No: 71819-57-3
C.I. Direct Yellow 142 (DY142) diazowy bezpośredni	794,73		CAS No: 71902-08-4
C.I. Reactive Blue 21 (RB21) ftalocyjanowy reaktywny	1079,535	 <p style="text-align: center;">R = H or SO₂Na</p>	C.I. No: 61211 CAS No: 12236-82-7

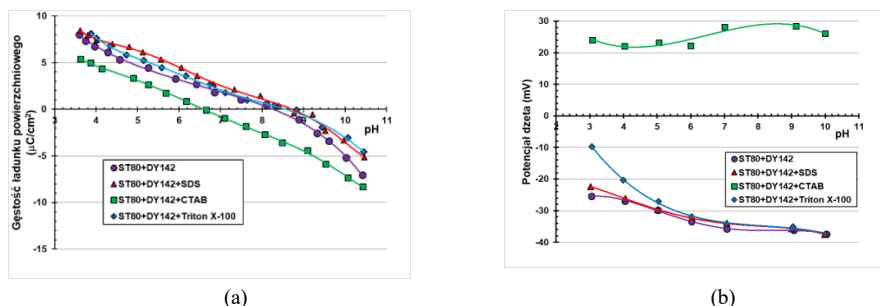
Wyniki badań uzyskane dla układów zawierających SiO₂-Al₂O₃ o różnej zawartości obu komponentów (SA3 i SA96) oraz barwniki AO7, RB5 i DB71, a także surfaktant o charakterze anionowym (SDS) wskazały na wyraźny wpływ związku powierzchniowo czynnego na wielkość adsorpcji barwników i strukturę podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej przez mieszane adsorbaty [33-35]. Eksperymentalne wielkości adsorpcji na powierzchni SA96 względem zastosowanych barwników pozwoliły na przedstawienie następującego szeregu powinowactwa adsorpcyjnego: DB71>RB5>AO7. Mechanizm adsorpcji barwników na powierzchni tlenku mieszanego oparty jest na różnych oddziaływaniach między anionami barwnika a grupami hydroksylowymi SA96, obejmującymi zarówno siły elektrostatycznego przyciągania, jak i tworzenie wiązań chemicznych i wodorowych, a także połączeń typu par jonowych.

Wykazano także wyraźny wpływ anionowego surfaktantu SDS na wielkość adsorpcji DB71. Współzawodnictwo o miejsca powierzchniowe tlenku mieszanego między jednoimiennie naładowanymi cząsteczkami SDS i DB71 powoduje, że wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu w układzie następuje gwałtowny spadek ilości

zaadsorbowanego barwnika [33, 35]. Co więcej, barwniki o charakterze powierzchni anionowym wykazują większe powinowactwo do powierzchni SA96, niż do SA3 [34], co jest przede wszystkim wynikiem bardziej sprzyjających warunków elektrostatycznych dla procesu adsorpcji na powierzchni SA96.

Wpływ surfaktantów o różnym charakterze jonowym (SDS, CTAB i Tritonu X-100) był również badany w układach ST20/AY219 [36] oraz ST20/DY142 [37]. Wielkość adsorpcji tlenku mieszanego ST20 w odniesieniu do barwnika AY219 wynosiła 338,4 mg/g, natomiast do DY142 - 106,5 mg/g. Są to znaczące wartości w porównaniu do tych uzyskanych dla tlenków krzemionkowo-glinowych SA, dla których pojemności adsorpcyjne barwników kwasowych nie przekraczały 42 mg/g. Zaobserwowano także istotne zmiany właściwości adsorpcyjnych i elektrokinetycznych tlenku mieszanego $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ w obecności surfaktantów. Uzyskane wyniki wskazały na konkurencyjną adsorpcję SDS i cząsteczek anionowego barwnika. W przypadku Tritonu X-100, dużą rolę odgrywają siły hydrofobowe między cząsteczkami barwnika i niejonowego środka powierzchniowo czynnego. Utworzone kompleksy tego typu mają niewielkie powinowactwo do powierzchni ciała stałego, co prowadzi do obniżenia ilości związanego barwnika. Z kolei silne oddziaływanie elektrostatyczne między anionowym barwnikiem a kationowym środkiem powierzchniowo czynnym skutkuje adsorpcją kompleksów AY219(DY142)-CTAB przy jednoczesnej możliwości tworzenia się wielowarstwy adsorpcyjnej (znaczny wzrost adsorpcji barwnika w obecności kationowego surfaktantu).

Obecność mieszanych warstw adsorpcyjnych wpływa wyraźnie na parametry podwójnej warstwy elektrycznej - pwe (gęstość ładunku powierzchniowego, potencjał dzeta), co przeanalizowano na przykładzie układu ST80-DY142 [38]. Na rys 3. zaprezentowano wyniki pomiarów elektrokinetycznych uzyskane w obecności surfaktantów o różnym charakterze jonowym.

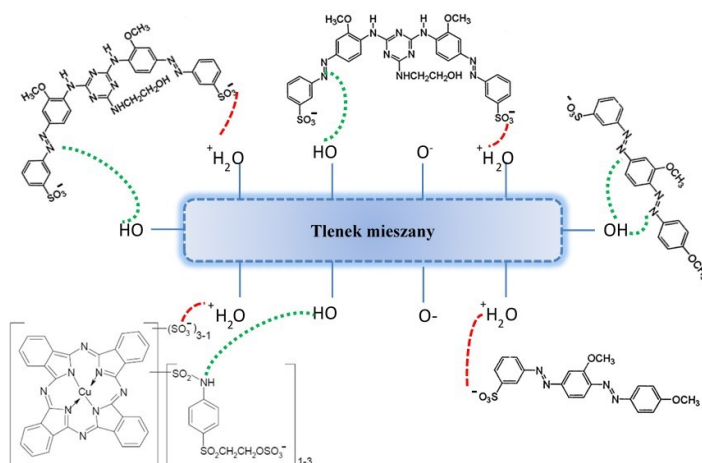


Rysunek 3. Zmiany gęstości ładunku powierzchniowego (a) i potencjału dzeta (b) w funkcji pH roztworu uzyskane dla układu ST80-DY142 w obecności surfaktantów o różnym charakterze jonowym

Figure 3. Changes in surface charge density (a) and zeta potential (b) as a function of solution pH obtained for the ST80-DY142 system in the presence of surfactants with different ionic character

Z analizy powyższych danych elektrokinetycznych wynika, że największy wpływ zarówno na gęstość ładunku powierzchniowego, jak i potencjał dzeta cząstek tlenku mieszanego w obecności barwnika wywiera kationowy CTAB. Adsorpcja kompleksów barwnik-CTAB skutkuje zatem nie tylko znaczącą ilością związanego polimeru, ale również wyraźnymi zmianami w strukturze pwe. Spowodowane jest to w głównej mierze obecnością dodatnich głów surfaktantu zaadsorbowanych kompleksów DY142-CTAB zarówno w warstewce powierzchniowej roztworu, jak również w obszarze płaszczyzny poślizgu w obrębie pwe utworzonej wokół cząstek ciała stałego.

Podobne mechanizmy wiązania barwnika w obecności anionowego i kationowego surfaktantu zaobserwowano w układzie zawierającym tlenek potrójny AST88 i barwniki AY219, DY142 oraz RB21, chociaż w tym przypadku obecność kationowego surfaktantu skutkowałą obniżeniem wielkości adsorpcji barwnika [39]. Prawdopodobnie związane było to z tym, że utworzone kompleksy barwnik-CTAB wykazywały słabsze powinowactwo do aktywnych miejsc powierzchniowych ciała stałego i jednocześnie silną tendencję do pozostawiania w roztworze. Było to zapewne rezultatem mniejszego udziału wiązań chemicznych w procesie adsorpcji kompleksów barwnik-CTAB, natomiast większym znaczeniem oddziaływań typu mostków wodorowych o dużo mniejszej energii i trwałości. Możliwe typy oddziaływania cząsteczek badanych barwników z miejscami aktywnymi na powierzchni tlenku mieszanego przedstawiono na rys. 4.



Rysunek 4. Możliwe typy oddziaływań cząsteczek badanych barwników z miejscami aktywnymi na powierzchni tlenku mieszanego [39]

Figure 4. Possible types of interactions of the studied dyes molecules with active sites on the mixed oxide surface

4. WPLYW SURFAKTANTÓW O RÓŻNYM CHARAKTERZE JONOWYM NA ADSORPCJĘ POLIMERÓW I JONÓW METALI CIĘŻKICH NA POWIERZCHNI WĘGLI AKTYWNYCH

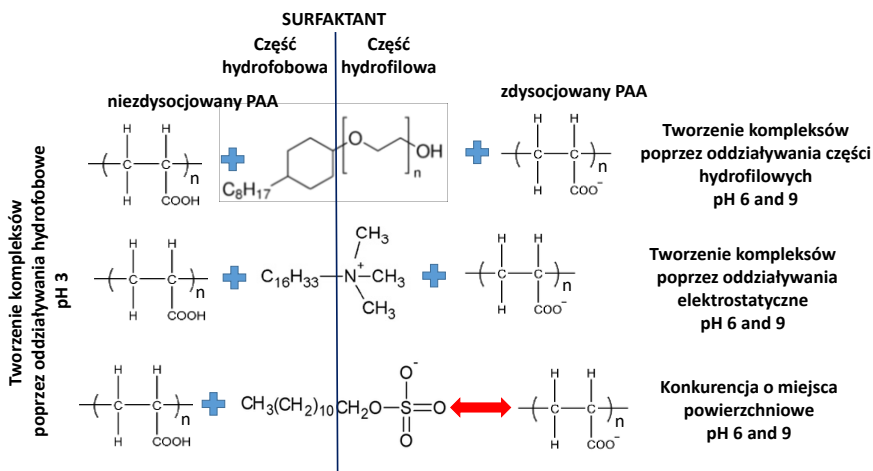
Możliwości potencjalnych zastosowań węgla aktywnych stale się poszerzają i obejmują obszary związane głównie z rolnictwem, ochroną środowiska i różnymi gałęziami przemysłu. Ta wielokierunkowość wykorzystania wynika przede wszystkim ze specyficznych i unikatowych właściwości tego ciała stałego, między innymi takich jak stabilność struktury i składu chemicznego, korzystne parametry teksturalne (znacznie rozwinięta powierzchnia właściwa i porowatość), bardzo dobre zdolności sorpcyjne, wysoka retencja wody i duża gęstość nasypowa. Wśród wielu korzyści wynikających z użycia węgla aktywnych warto wymienić następujące: poprawa właściwości gleby poprzez zwiększanie jej żyzności oraz aktywności mikroorganizmów, ograniczenie emisji amoniaku (biowęgla jako składnik kompostów), zmniejszenie emisji metanu i poprawa zdrowotności zwierząt (jako dodatek paszowy), alternatywa do paliw kopalnych (jako paliwo odnawialne), sekwestracja CO₂, usuwanie zanieczyszczeń organicznych i metali ciężkich (jako sorbent i materiał filtracyjny), źródło „zielonej energii” w elektronice (jako półprzewodnik i element baterii), a nawet działanie antybakteryjne i oczyszczające (jako składnik kosmetyków).

W prezentowanych poniżej wynikach badań zastosowano węgle aktywne uzyskane z torfu (TA), kaczanów kukurydzy (KK), skorup orzeszków ziemnych (SF) oraz ziela skrzypu polnego (SP). Ich syntezę przeprowadzono w Zakładzie Chemii Stosowanej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu. Większość z użytych prekursorów to biomasa, która została już wykorzystana przez człowieka i stanowi materiał odpadowy stwarzający problemy związane z jego składowaniem, a także zachodzącymi procesami gnicia. Proces beztlenowego uwęglania biomasy skutkuje związaniem węgla pierwiastkowego w stabilną strukturę, która nie generuje gazów cieplarnianych. Uzyskany w ten sposób biowęgiel aktywny może zostać powtórnie wykorzystany np. w procesie usuwania niepożądanych substancji z fazy wodnej, np. polimerów, surfaktantów i jonów metali ciężkich.

Właściwości adsorpcyjne w odniesieniu do poli(kwasu akrylowego) w obecności SDS, na węglu aktywnym uzyskanym z torfu TA sprawdzono, stosując trzy odmiany tego ciała stałego – jeden z nich to węgiel niemodyfikowany (TA) otrzymany w procesie pirolizy w atmosferze azotu w temperaturze 600°C, a dwa kolejne poddano różnym wariantom aktywacji po pirolizie [40]. Uzyskano następujące węgle aktywne modyfikowane: aktywowany fizycznie przy użyciu CO₂ w temperaturze 900°C (TA1) i aktywowany chemicznie przy użyciu węgla potasu w temperaturze 900°C (TA2). Powierzchnie właściwe węgla wyznaczone metodą BET wynosiły odpowiednio: TA - 706, TA1 - 987 i TA2 -1201 m²/g,

natomiast średnie rozmiary porów adsorbentów były równe: TA - 3,9, TA1 - 3,91 i TA2 - 3,03 nm. Uzyskane wyniki wykazały, że większą adsorpcję makrocząsteczek PAA o masie cząsteczkowej 2 000 Da (PAA 2) odnotowano w warunkach, w których możliwe jest ich wnikiwanie do wnętrza porów ciała stałego, tj. dla węgla aktywnych TA (węgiel wyjściowy) i TA1 (węgiel po aktywacji fizycznej), których średnie rozmiary porów wynoszą ok. 3,9 nm oraz w pH 3 i 4,5 (w których średnica kłębków polimerowych nie przekracza 3 nm). Ilość zaadsorbowanego SDS praktycznie nie zależy od pH roztworu i jest największa na powierzchni węgla wyjściowego, który charakteryzuje się największą hydrofobowością. Obecność w badanym układzie SDS na ogół powoduje zauważalne obniżenie zaadsorbowanej ilości poli(kwasu akrylowego) w całym zakresie pH (tj. 3-9), co jest prawdopodobnie wynikiem konkurencyjnej adsorpcji cząsteczek surfaktantu i makrocząsteczek polimeru o takim samym charakterze jonowym. Uzyskane zależności zostały potwierdzone poprzez pomiary z zastosowaniem różnych technik analizy termicznej, połączonej z analizą produktów gazowych rozkładu próbek przy użyciu metody spektrometrii mas [41].

Sprawdzono także wpływ obecności surfaktantów o różnym charakterze jonowym (SDS, CTAB i Tritonu X-100) na powinowactwo adsorpcyjne polimeru anionowego PAA 2 do powierzchni dwóch węgla aktywnych uzyskanych w wyniku pirolizy biomasy (500°C), mianowicie kaczanów kukurydzy (biowęgiel KK) i skorup orzeszków ziemnych (SF) [42]. Oba karbonizaty poddano następnie procesowi aktywacji chemicznej przy użyciu K_2CO_3 w temperaturze 800°C. Udowodniono, że oba materiały węglowe wykazują dobre właściwości adsorpcyjne w odniesieniu do makrocząsteczek PAA (szczególnie w roztworach o pH 3, w których kłębki polimerowe skutecznie penetrują pory adsorbentu). Adsorpcja polimeru jest większa na powierzchni węgla aktywnego KK, który charakteryzuje się dwukrotnie większą zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych. W całym badanym zakresie pH dodatek niejonowego Tritonu X-100 ma najmniejszy wpływ na ilość zaadsorbowanego PAA, natomiast największy wpływ ma obecność kationowego CTAB. Zmiany ilości zaadsorbowanego polimeru w obecności surfaktantów wynikają głównie z powstawania kompleksów polimer-surfaktant o różnej wielkości i strukturze (w przypadku CTAB i Tritonu X-100 w całym badanym zakresie pH, a także SDS przy pH 3) oraz konkurencji między makrocząsteczkami PAA i cząsteczkami surfaktantu o miejsca aktywne na powierzchni biowęglu (głównie w układach zawierających SDS przy pH 6 i 9), co schematycznie przedstawiono na rys. 5.

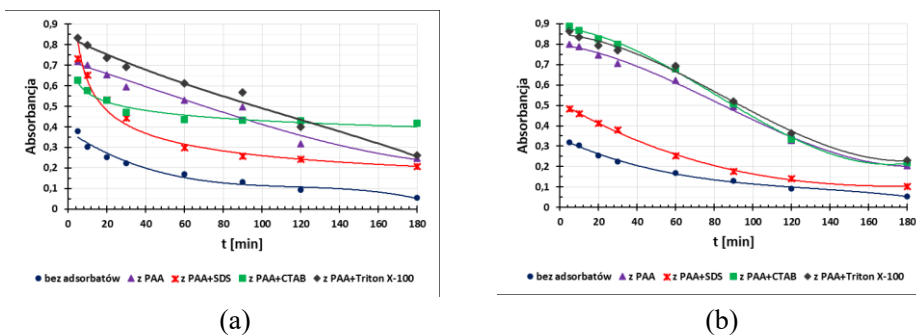


Rysunek 5. Możliwe oddziaływania makrocząstek PAA z cząsteczkami Tritonu X-100, CTAB i SDS prowadzące do tworzenia kompleksów polimer-surfaktant o różnej strukturze [42]

Figure 5. Possible interactions of PAA macromolecules with Triton X-100, CTAB and SDS molecules, leading to the formation of polymer-surfactant complexes of various structures [42]

Obecność mieszanych warstw adsorpcyjnych polimer+surfaktant na powierzchni biowęgla aktywowanego modyfikuje i detrminuje stabilność wodnych suspensji ciał stałych, a największe efekty uzyskano dla większości układów kiedy zastosowano mieszaniny adsorbatów PAA+Triton X-100. Na rys. 6 przedstawiono zmiany w trwałości badanych układów, spowodowane wiązaniem makrocząstek PAA i cząstek surfaktantów w roztworach o pH 3. Obecność mieszanych warstw adsorpcyjnych polimer+środek powierzchniowo czynny na powierzchni cząstek obu badanych węgli aktywnych w pH 3 powoduje wzrost trwałości suspensji, a dominującymi mechanizmami w tych układach są efekty przestrzenne (steryczne) i elektrostatyczne wynikające z obecności mieszanych warstw adsorpcyjnych (tzw. stabilizacja elektrosteryczna).

W literaturze przedmiotu praktycznie niedostępne są doniesienia dotyczące wykorzystania węgla aktywnych jako adsorbentów związków polimerowych o wysokiej masie cząsteczkowej. Skłoniło to naszą grupę badawczą do podjęcia tego zagadnienia i wykazania, że takie materiały węglowe mogą być z powodzeniem zastosowane do usuwania polimerów z roztworów wodnych, także w obecności innych substancji organicznych, takich jak surfaktanty [40-42].



Rysunek 6. Zmiany stabilności suspensji (a) KK i (b) SF w funkcji czasu uzyskane dla układów węgiel aktywny-PAA w obecności surfaktantów o różnym charakterze jonowym w pH 3 [42]

Figure 6. Changes in the stability of the (a) KK and (b) SF suspensions as a function of time obtained for active carbon-PAA systems in the presence of surfactants with different ionic character at pH 3 [42]

Co więcej, przeprowadzono nowatorskie badania obejmujące opis mechanizmów adsorpcji/desorpcji z układu trójskładnikowego zawierającego polimer, jon metalu ciężkiego i surfaktant (przy jednoczesnym oznaczeniu ilości zaadsorbowanej każdego ze składników roztworu) [43]. Mieszany układ adsorbatów złożony był z poli(kwasu akrylowego) – PAA 2, Tritonu X-100 oraz jonów ołowiu(II). W pomiarach zastosowano dwa węgle aktywne pozyskane z ziela skrzypu polnego (SP), różniące się procedurą otrzymywania, tzn. różnymi wariantami przemywania po procesie ich bezpośredniej aktywacji fizycznej z użyciem pary wodnej. Część węgla aktywnego poddano w pierwszej kolejności przemyciu za pomocą gorącego 10% roztworu HCl, a następnie gorącą wodą demineralizowaną (SP1). Pozostałą część węgla aktywnego przemyto jedynie gorącą wodą demineralizowaną (SP2). Miało to wpływ nie tylko na parametry teksturalne uzyskanych materiałów, ale również na powierzchniowe właściwości kwasowo-zasadowe. Analiza uzyskanych danych wskazała, że przygotowane biowęgle mogą być z powodzeniem zastosowane jako sorbenty toksycznych jonów metali ciężkich oraz niepożądanych związków wielkocząsteczkowych i powierzchniowo czynnych ze ścieków. Największe wartości ilości zaadsorbowanych PAA i Pb(II) uzyskano na powierzchni SP1 w układzie podwójnym PAA+Pb(II) (97,9% i 74,4%) oraz w układzie potrójnym PAA+Triton X-100+Pb(II) (93,7% i 91,6%). Niejonowy środek powierzchniowo czynny był adsorbowany na powierzchni modyfikowanego biowęgla (z układu pojedynczego i mieszanego) w niewielkim stopniu, nie przekraczającym 20%. Za takie zachowanie odpowiada obecność dwuwartościowych kationów ołowiu, które tworzą między- i wewnątrzcząsteczkowe kompleksy z ujemnie naładowanymi łańcuchami polimerowymi. Co więcej, „zobojętnienie” PAA przez związane

z łańcuchami kationy metalu pozwala w pewnym zakresie na oddziaływanie tych struktur z niejonowym surfaktantem za pośrednictwem sił hydrofobowych.

Udowodniono również, że użyte sorbenty mogą być skutecznie regenerowane na drodze desorpcji, którą oznaczono ilościowo również dla wszystkich składników wchodzących w skład mieszaniny. W tym celu użyto dwóch czynników desorbujących, mianowicie roztworów HCl i NaOH o stężeniach $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Niejonowy surfaktant ulegał znacznej desorpcji pod wpływem obu substancji praktycznie we wszystkich badanych układach (80-100%), co potwierdza jego raczej słabe wiązanie z powierzchnią biowęgli. W przypadku PAA prawie 100% desorpcji zaobserwowano po dodaniu HCl w układzie SK2/PAA + Triton X-100 + Pb(II) oraz po dodaniu NaOH w układzie SK2/PAA + Triton X-100. Z kolei analizując desorpcję jonów Pb(II) można ogólnie stwierdzić, że HCl był skuteczniejszym desorbentem jonów metalu ciężkiego w badanych układach (desorpcja w zakresie 45-96%), niż NaOH (desorpcja na poziomie 10-39%).

UWAGI KOŃCOWE

Analiza uzyskanych wyników wskazała na dwa główne mechanizmy wpływu surfaktantów na proces adsorpcji substancji organicznych i nieorganicznych w układach koloidalnych zawierających wysoko zdyspergowane ciało stałe. Pierwszy z nich to tworzenie kompleksów typu polimer-surfaktant, barwnik-surfaktant, czy polimer-surfaktant-jon metalu na drodze oddziaływań hydrofobowych i elektrostatycznych, które wykazują różne powinowactwo do powierzchni adsorbentu. W większości badanych układów, zawierających tlenki metali (proste i złożone), a także węgle aktywne, wytypowane adsorbaty były skutecznie wiązane na granicy faz, co skutkowało wzrostem adsorpcji polimeru, barwnika i jonów metalu ciężkiego. Drugi ważny mechanizm to konkurencja cząsteczek surfaktantów i pozostałych adsorbatów o miejsca powierzchniowe ciał stałych. Miała ona miejsce głównie w układach, w których składniki mieszanego układu miały ten sam charakter jonowy. W wyniku tych dwóch procesów tworzyły się mieszane warstwy adsorpcyjne o specyficznej strukturze, które determinowały stabilność suspensji. Wykazano zatem, że odpowiednio dobrany surfaktant może nie tylko znacząco modyfikować ilości usuwanych uciążliwych substancji organicznych i toksycznych jonów metali z fazy ciekłej, ale również wpływać na trwałość cząstek ciał stałych, co gwarantuje ich efektywne wydzielenie z roztworu wodnego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. Farrokhpay, G. Morris, D. Fornasiero, P. Self, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 2004, **128**, 216.
- [2] H.T. Chen, S.A. Ravishankar, R.S. Farinato, *Int. J. Min. Proc.*, 2003, **72**, 75.
- [3] R.E. Sojka, D.L. Bjorneberg, J.A. Entry, R.D. Lentz, W.J. Orts, *Adv. Agronomy.*, 2007, **92**, 75.
- [4] A.K. Bajpai, S.K. Shukla, S. Bhanu, S. Kankane, *Prog. Polym. Sci.*, 2008, **33**, 1088.
- [5] W. Brostow, H.E. Lobland, S. Pal, R.P. Singh, *J. Mat. Educ.*, 2009, **31**, 157.
- [6] T. Jesionowski, *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**, 5275.
- [7] T.F. Tadros, *Polymeric Surfactants: Dispersion Stability and Industrial Applications*, De Gruyter, Berlin, 2017.
- [8] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2020, **284**, 102249.
- [9] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *J. Molec. Liq.*, 2017, **243C**, 236.
- [10] A. Pawłowska, Z. Sadowski, *Microorganisms*, 2020, **8**, 1725.
- [11] G. Para, J. Łuczyński, J. Palus, J. Jarek, K.A. Wilk, P. Warszyński, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2016, **465**, 174.
- [12] R. Nagarajan, *Polymer-surfactant interactions*. In: *New horizons: detergents for the new millennium conference invited papers*, American Oil Chemists Society and Consumer Specialty Products Association, Fort Myers, Florida, 2001.
- [13] A. Bastrzyk, I. Polowczyk, E. Szeląg, Z. Sadowski, *Phys. Prob. Min. Proc.*, 2008, **42**, 261.
- [14] T. Tripathy, B.R. De, *J. Phys. Sci.*, 2006, **19**, 93.
- [15] M.E. Jimenez-Castaneda, D.I. Medina, *Water*, 2017, **9**, 235.
- [16] N.A. Negm, H. E. Ali, *Eng. Life Sci.* 2010, **10**, 218.
- [17] L. Shen, X-T Nguyen, N.P. Hankins, *Sep. Purif. Tech.*, 2015, **152**, 101.
- [18] L. Liu, W. Li, W. Song, M. Guo, *Sci. Total Env.*, 2018, **633**, 206.
- [19] K.S. Palansooriya, S.M. Shaheen, S.S. Chen, D.C.W. Tsang, Y. Hashimoto, D. Houg, N.S. Bolan, J. Rinklebe, Y.S. Ok, *Env. Internat.*, 2020, **134**, 105046.
- [20] J. Singh, A.S. Kalamdhad, *Internat. J. Res. Chem. Env.*, 2011, **1**, 15.
- [21] B. Cabane, in K.L. Mittal and E. J. Fendler, Editors, *Solution Behavior of Surfactants*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1982.
- [22] R. Atkin, V.S.J. Craig, S. Biggs, *Langmuir*, 2000, **16**, 9374.
- [23] A. Garcia-Prieto, L. Lunar, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, *Analyst*, 2006, **131**, 407.
- [24] J.C.T. Kwak, *Polymer-Surfactant Systems*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- [25] E. Barni, P. Savarino, G. Viscardi, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 98.
- [26] M. Bielska, A. Sobczyńska, K. Prochaska, *Dyes Pigm.*, 2009, **80**, 201.
- [27] K. Hąc-Wydro, A. Mateja, A. Ożóg, P. Miśkowiec, *J. Molec. Liq.*, 2017, **240**, 514.
- [28] M. Wiśniewska, S. Chibowski, T. Urban, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **370**, 351.
- [29] M. Wiśniewska, S. Chibowski, T. Urban, *Powder Tech.*, 2016, **302**, 357.
- [30] S. Chibowski, M. Paszkiewicz, M. Wiśniewska, *Ads. Sci. Tech.*, 2002, **20**, 573.
- [31] S. Chibowski, M. Paszkiewicz, J. Patkowski, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2012, **48**, 317.
- [32] M. Wiśniewska, M. Wawrzkiwicz, A. Wołowicz, O. Goncharuk, *Springer Proceedings in Physics: Nanooptics, Nanophotonics, Nanomaterials, and Their Applications*, 2018, **210**, Chapter 8, 103.
- [33] M. Wawrzkiwicz, M. Wiśniewska, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, *Powder Tech.*, 2015, **278**, 306.
- [34] M. Wawrzkiwicz, M. Wiśniewska, V.M. Gun'ko, *Ads. Sci. Tech.*, 2017, **35**, 448.
- [35] M. Wawrzkiwicz, M. Wiśniewska, A. Wołowicz, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2017, **250**, 128.
- [36] M. Wiśniewska, M. Wawrzkiwicz, E. Polska-Adach, G. Fijałkowska, O. Goncharuk, *Appl. Nanosci.*, 2018, **8**, 867.

- [37] M. Wawrzekiewicz, E. Polska-Adach, M. Wiśniewska, G. Fijałkowska, O. Goncharuk, *The Europ. Phys. J. Plus*, 2019, **134**, 108.
- [38] S. Chibowski, M. Wiśniewska, M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, O. Goncharuk, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2020, **56**, 6.
- [39] M. Wiśniewska, K. Wrzesińska, M. Wawrzekiewicz, S. Chibowski, T. Urban, O. Goncharuk, V. M. Gun'ko, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2020, **56**, 178.
- [40] M. Wiśniewska, P. Nowicki, *Colloids Surf. A*, 2020, **585**, 124179.
- [41] D. Sternik, M. Wiśniewska, P. Nowicki, *Thermochim. Acta*, 2019, **676**, 71.
- [42] M. Wiśniewska, P. Nowicki, T. Urban, *J. Molec. Liq.*, 2021, **332**, 115872.
- [43] M. Wiśniewska, P. Nowicki, K. Szewczuk-Karpisz, M. Gęca, K. Jędruchniewicz, P. Oleszczuk, *Sep. Purif. Tech.*, 2021, w druku.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 kwietnia 2021 r.