

st. kpt. mgr inż. **Joanna RAKOWSKA**

mgr **Katarzyna RADWAN**

Zespół Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych

BADANIA ADSORPCJI I ZWILŻALNIA POROWATEGO MATERIAŁU PRZEZ ROZTWORY SURFAKTANTÓW

Wetting and adsorption of surfactant solution on porous solid

Streszczenie

Adsorpcja surfaktantu na granicy faz ciało stałe-ciecz odgrywa ważną rolę w wielu technologicznych i przemysłowych zastosowaniach, takich jak mycie, flotacja mineralna, zapobieganie korozji, rozdrabniania ciał stałych, wydobywania ropy naftowej i innych. Artykuł stanowi przegląd aktualnych badań adsorpcji surfaktantów na granicy faz ciało stałe/roztwór wodny. Autorzy przedstawiają badania adsorpcji i zwilżenia roztworów środków powierzchniowo czynnych na porowatym adsorbencie. Dodatkowo wyznaczono równowagowe napięcia powierzchniowe na podstawie, których wykreślono izotermy napięcia powierzchniowego. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono krytyczne stężenie micelarne (CMC). Badania przeprowadzono stosując niejonowe i anionowe środki powierzchniowo czynne, takie jak Sulfobursztynian N5 (wodny roztwór soli sodowej monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego alkilofenolu), ABS Na (alkilobenzenosulfonian sodu) i Sulforokanol 327 (sól sodowa siarczanowanego oksyetylenowanego (3) alkoholu C12-15).

Summary

The adsorption of surfactant on the solid-liquid interface play an important role in many technological and industrial applications such as detergency, mineral flotation, corrosion inhibition, dispersion of solids, oil recovery and more. This article is a review contemporary study of surfactant adsorption on the solid/aqueous interface. Authors present research of the adsorption and wetting of surfactant solutions on the porous adsorbent. Additionally equilibrium surface tension was measured and surface tension isotherms were plotted. Based on the results critical micelle concentration (CMC) was calculated. Studies were conducted using nonionic and anionic surfactants, such as

Sulfobursztynian N-5 (Disodium Nonoxynol-5 Sulfosuccinate), ABS-Na (Sodium Dodecylbenzenesulfonate) and Sulforokanol L-327 (Sodium C12-15 Pareth-3 Sulfate).

Słowa kluczowe: adsorpcja, zwilżanie, związek powierzchniowo czynny, napięcie powierzchniowe;

Keywords: adsorption, wetting, surfactant, surface tension;

Wstęp

Procesy zachodzące na powierzchni kontaktujących się ze sobą faz, czyli na powierzchni międzyfazowej, odgrywają decydującą rolę w wielu zjawiskach fizycznych i chemicznych. Dynamiczne właściwości międzyfazowe roztworów związków powierzchniowo czynnych są istotne w licznych zastosowaniach technologicznych takich jak: pianotwórczość, trwałość piany, zdolności myjące, emulgujące i zwilżające [1]. Z tego powodu wiele badań poświęcono równowagowym i dynamicznym właściwościom adsorpcyjnym substancji powierzchniowo czynnych stosowanych w tych procesach. Wcześniejsze badania kinetyki adsorpcji skupiały się głównie na roztworach indywidualnych surfaktantów [2], [3], [4], [5] i [6]. Aktualnie badania koncentrują się na wieloskładnikowych układach związków powierzchniowo czynnych [7], [8], [9], [10], [11] i [12]. Wynika to z jednej strony trudności technologicznych otrzymania czystego indywidualnego surfaktantu, z drugiej zaś z faktu, że właściwości powierzchniowe mieszanin często są lepsze niż indywidualnych substancji powierzchniowo czynnych, czyli wykazują synergizm cech [13], [14] i [15].

Proces adsorpcji substancji rozpuszczonej na powierzchni swobodnej roztworu opisuje równanie Gibbsa (1), który wprowadził matematyczne równanie adsorpcji cząsteczek substancji rozpuszczonej (związków organicznych, alkoholi, kwasów tłuszczowych) na powierzchni ciecży[16]. W opisie tym zastosowano pojęcie nadmiaru powierzchniowego, oznaczone symbolem Γ , który wyraża różnicę między liczbą moli substancji nagromadzonej w fazie powierzchniowej o jednostkowej powierzchni, a ilością tejże substancji zawartej w równoważnej ilości fazy objętościowej. Równanie to zazwyczaj przedstawiane jest w postaci:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)_{T,p} \quad (1)$$

w którym:

Γ – nadmiar powierzchniowy,

a – aktywność substancji rozpuszczonej w roztworze,

γ – napięcie powierzchniowe,

R – stała gazowa,

T – temperatura.

Równanie adsorpcji Gibbsa wiąże adsorpcję cząstek substancji rozpuszczonej na powierzchni rozpuszczalnika ze zmianą napięcia powierzchniowego. Gdy cząsteczki substancji rozpuszczonej gromadzą się na powierzchni swobodnej roztworu, powodują obniżenie napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika natomiast cząsteczki substancji podwyższających napięcie powierzchniowe migrują z powierzchni do wnętrza cieczy.

Adsorpcja cząsteczek surfaktantów na granicy faz jest zasadniczo kontrolowana przez dwa procesy: (1) dyfuzję cząsteczek surfaktantu do warstwy podpowierzchniowej z objętości roztworu i (2) adsorpcję cząsteczek surfaktantu z warstwy podpowierzchniowej na granicy faz. Model adsorpcji “kontrolowanej dyfuzją” zakłada miejscowa równowagę między warstwą podpowierzchniową i powierzchnią międzyfazową. Zatem szybkość adsorpcji jest determinowana przez transport masy z objętości roztworu do warstwy podpowierzchniowej, który jest opisany prawem dyfuzji Fick’a. Równanie dyfuzji może być rozwiązane przy zastosowaniu metod numerycznych przy założeniach warunków początkowych. Do ilościowego opisu procesu adsorpcji stosuje się równanie (2) Ward’a-Tordai [17].

$$\Gamma(t) = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \left\{ c_b \sqrt{t} - \int_0^{\sqrt{t}} c(\tau) d(\sqrt{t} - \tau) \right\} \quad (2)$$

w którym:

t – czas od chwili powstania nowej powierzchni,

D – współczynnik dyfuzji cząsteczkowej,

τ – zmienna zależna od czasu,

c_b oraz $c(\tau)$ – odpowiednio stężenia roztworu w objętości i w warstwie podpowierzchniowej.

W celu opisu danych eksperymentalnych stosuje się izotermy adsorpcji. Izoterma adsorpcji to zależność ilości zaadsorbowanej substancji od stężenia lub ciśnienia adsorbentu przy ustalonej temperaturze. Równowagi adsorpcyjne opisywane są przez liczne teorie na podstawie, których wyprowadzono równania tzw. równania izoterm adsorpcji, określające zależność między adsorpcją a prężnością zaadsorbowanego składnika w fazie gazowej lub jego stężeniem przy zachowaniu stałości temperatury.

1. Izoterma Henry'go

Opisana jest równaniem (3)

$$\Gamma = K_H c \quad (3)$$

w którym:

Γ - ilość adsorbentu zaadsorbowana na jednostkę powierzchni adsorbentu,

K_H – stała równowagi zależna od temperatury i energii adsorpcji oraz powierzchni właściwej adsorbentu,

c - stężenie adsorbentu

2. Izoterma Langmuir'a

Dla prostych roztworów adsorpcja może być opisana za pomocą izoterm Langmuir'a (4), która odpowiednio opisuje zachowania adsorpcyjne w monowarstwie [18], [19].

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \left(\frac{K_L c}{1 + K_L c} \right) \quad (4)$$

w którym:

K_L - stała równowagi adsorpcji,

Γ_{∞} - wartość graniczna adsorpcji odpowiadająca zapelnieniu monowarstwy,

c - stężenie adsorbentu .

Adsorpcja na granicy faz ciało stałe – roztwór jest procesem bardziej złożonym w porównaniu z adsorpcją gazów. W tym przypadku adsorpcji ulegają zarówno cząsteczki substancji rozpuszczonej, jak i cząsteczki rozpuszczalnika. Składniki roztworu przy zmianie stężenia wypierają się wzajemnie z warstwy powierzchniowej, co jest najbardziej charakterystyczną cechą w procesie adsorpcji z roztworów. Wielkość adsorpcji limitowana jest zarówno oddziaływaniem pomiędzy adsorbentem a każdym ze składników roztworu, jak i wzajemnym oddziaływaniem cząsteczek składników roztworu. Do opisu adsorpcji z roztworów

uwzględniających takie oddziaływania można zastosować izotermę Frumkin'a przestawiona równaniem (5).

3. Izoterma Frumkin'a

$$c = \frac{1}{K_F} \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp\left[-A \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right] \quad (5)$$

w którym:

K_F – stała równowagi zależna od temperatury i energii adsorpcji oraz powierzchni właściwej adsorbentu,

A – parametr oddziaływań powierzchniowych, eter.

4. Izoterma Freundlich'a

Izoterma Freundlicha za pomocą empirycznego równania Freundlicha (6) opisuje adsorpcję na powierzchniach heterogenicznych (energetycznie niejednorodnych) oraz na adsorbentach mikroporowatych.

$$\Gamma = Kc^{1/N} \quad (6)$$

w którym:

K , N – wielkości stałe (zależne od temperatury, rodzaju adsorbentu i rodzaju substancji adsorbowanej), $n < 1$,

c – stężenie adsorbentu.

Proces zwilżania powierzchni stałej jest związany z adsorpcją surfaktantów na granicy faz ciało stałe/ciecz. Zwilżanie uzależnione jest od właściwości powierzchniowych wszystkich trzech kontaktujących się ze sobą faz i może być modyfikowane przez dodanie do układu substancji powierzchniowo czynnej. Ciecz zwilża ciało stałe, gdy oddziaływanie między cząsteczkami ciała stałego i cieczy jest większe od napięcia powierzchniowego cieczy. Dobre właściwości zwilżające posiadają związki o wysokich wartościach krytycznego stężenia micelarnego (cmc). Także charakter reologiczny cieczy istotnie wpływa na przebieg krzywej zwilżania powierzchni stałej.

Materialy

Do przeprowadzenia badań zastosowano środki powierzchniowo czynne przedstawione w tabeli 1.

Środki powierzchniowo czynne zastosowane w badaniach

Surfaktant	Postać fizyczna	Masa cząsteczkowa	CMC [%]	Producent	Gęstość koncentratu [g/cm ³] w 20 ⁰ C	Gęstość roztworu 0,005% [g/cm ³] w 20 ⁰ C	Lepkość koncentratu [mPa·s]	Lepkość roztworu 0,005% [mPa·s]
ABS Na Alkilobenzenosulfonian sodu	Ciecz bezbarwna o zawartości substancji aktywnej 50,5 % m/m	343	$6,31 \cdot 10^{-2}$	PCC Rokita S.A.	1,07	0,997	5400	1,8
Sulfobursztynian N-5 Sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu.	Bezbarwna ciecz, dobrze rozpuszczalna w wodzie. Zawartość substancji aktywnej ok. 30 % m/m	900	$1,09 \cdot 10^{-2}$	ICSO „Chemical Production sp. z o.o.”.	1,26	0,998	360	1,9
Sulforokanol L327 Sól sodowa siarczanowanego oksyetylenowanego (3) alkoholu C12-C15	Ciecz bezbarwna, zawartość substancji aktywnej 26-28 % m/m	428	$1,26 \cdot 10^{-4}$	PCC Rokita S.A.	1,04	0,997	78	1,8

Materiały pomocnicze do wykonania badań

Material	Właściwości	Producent/dystrybutor
NOWAP – perlit, sorbent mineralny	Granulat barwy szaro-białej, bez zapachu, gęstość nasypowa 197 g/dm ³ , skład ziarnowy od 0,2mm ² do 2,0mm ² , porowatość 1,0 cm ³ /g	PERLIT Spol. s.r.o.

Do sporządzania roztworów stosowano wodę demineralizowaną o napięciu powierzchniowym 70,5 mN/m.

Metody badań

Badanie napięcia powierzchniowego – metoda pierścieniowa Du Noüy’a.

Badania równowagowego napięcia powierzchniowego wykonano metodą pierścienia du Noüy’a [20], [21]. Metoda ta polega na pomiarze maksymalnej wartości siły potrzebnej do oderwania pierścienia ze stopu Pt-Ir od powierzchni badanej cieczy. Równowagowe napięcie powierzchniowe mierzono stosując tensjometr K9 ET firmy Krüss (Niemcy). Pomiarów wykonywano w temperaturze 20±0,5 °C.

Badanie stopnia adsorpcji

Typowe metody pomiaru adsorpcji opierają się o analizę bilansu masy (bilansu materiałowego) - obserwując zmianę stężenia lub ciśnienia adsorbentu w "fazie objętościowej" określa się, jaka ilość adsorbentu przemieściła się do lub z adsorbentu. Zastosowana metoda polega na pomiarze różnicy stężeń jednego ze składników w roztworze wyjściowym i w roztworze będącym w równowadze z adsorbentem. Najczęściej postępuje się w taki sposób, że odważone ilości adsorbentu zalewa się znanymi ilościami roztworów o różnych, znanych stężeniach. Po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej mierzy się stężenia roztworów nad adsorbentem.

Do zlewek o pojemności 250 cm³ zawierających po 100 ml 0,005% wodnego roztworu surfaktantu dodawano odpowiednio od 1 do 10g sorbentu, po czym mierzono wartość napięcia powierzchniowego cieczy. Na podstawie uzyskanych wyników z izoterm napięcia

powierzchniowego odczytano stężenia roztworów po adsorpcji. Pomiary wykonywano w temperaturze $+ 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

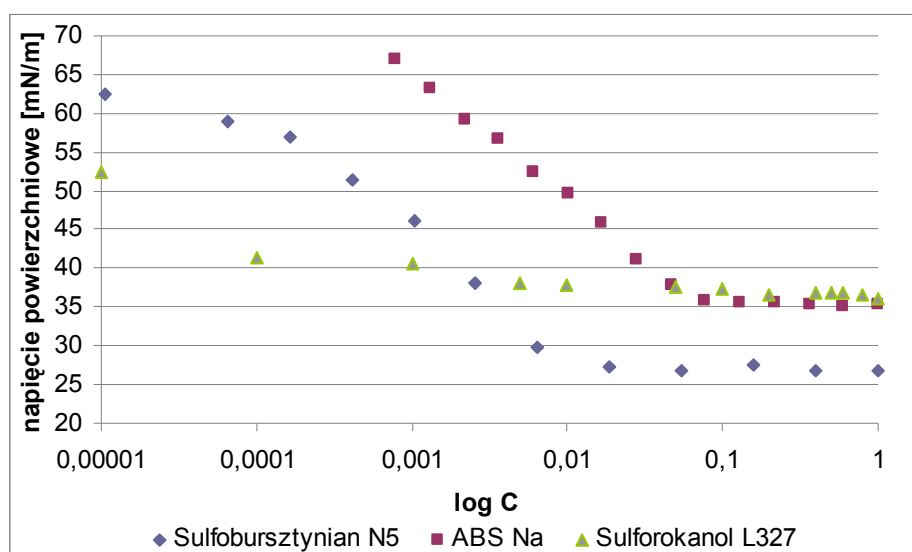
Zwilżanie

Badania zdolności zwilżania przeprowadzono metodą oceny szybkości wchłaniania i wielkości powierzchni rozlanej kropli dla 1%, 0,5% oraz 0,1% roztworów związków powierzchniowo czynnych. Na powierzchni sykiego sorbentu osadzano krople o wielkości 300 μl . Mierzono czas wchłaniania kropli oraz zwilżoną powierzchnię. Badania wykonano w temperaturze $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Wyniki i dyskusja

Napięcie powierzchniowe

Pomiary napięcia powierzchniowego badanych związków powierzchniowo czynnych przeprowadzono w stężeniach od 10^{-5} do 1%. Wyniki przedstawiono na rysunku 1.



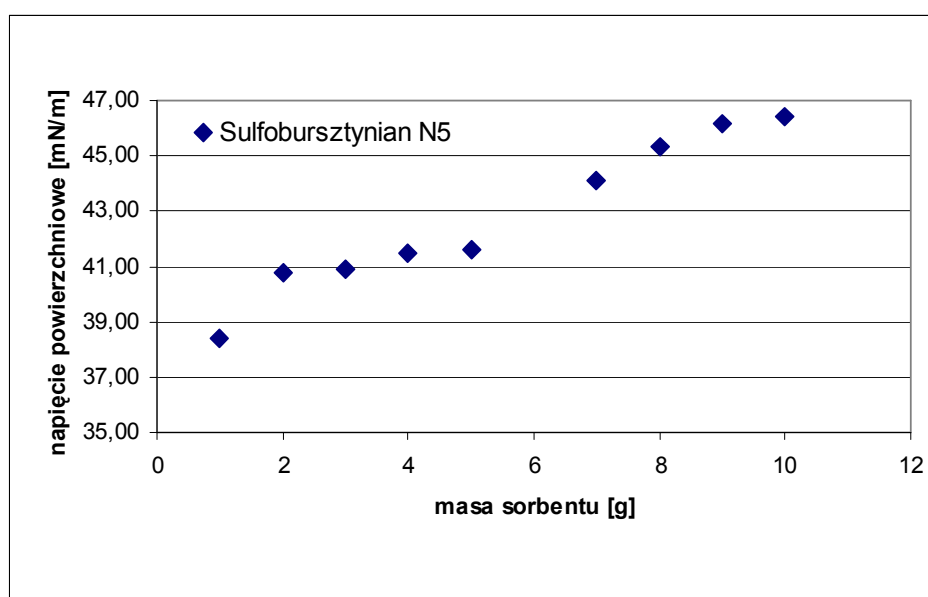
Ryc. 1. Równowagowe napięcia powierzchniowe dla Sulfobursztynianu N5, ABS Na oraz Sulforokanolu L327

Na podstawie przebiegu izoterm napięcia powierzchniowego badanych związków zaobserwowano różnice ich aktywności powierzchniowej zarówno w obszarze zdolności do obniżania napięcia powierzchniowego, jaki i wartości krytycznego stężenia micelarnego.

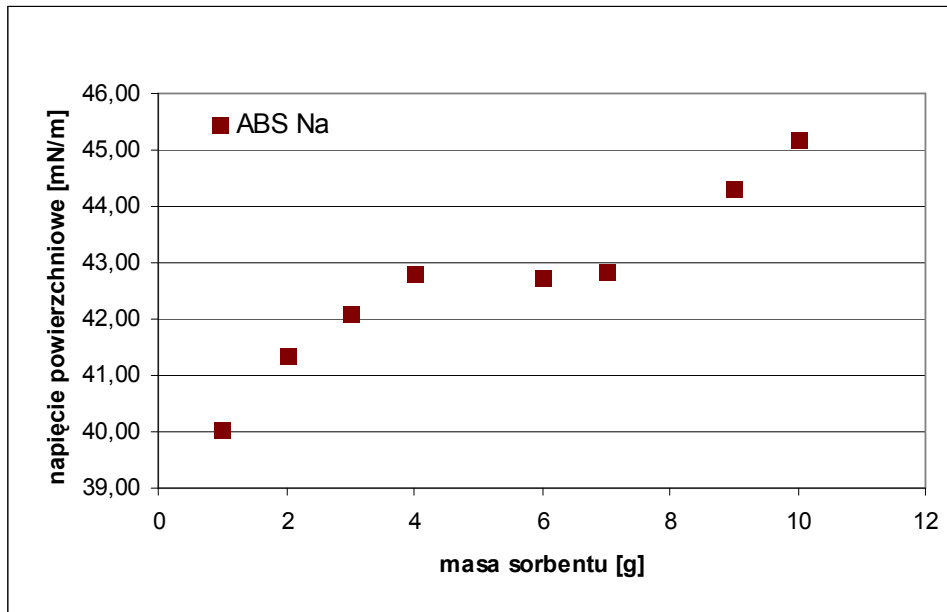
W rozcieńczonych roztworach surfaktanty występują w postaci pojedynczych jonów lub cząsteczek. Im bardziej stężony roztwór tym większe zdolności do asocjacji w większe agregaty zwane micelami. Tworzenie się agregatów zachodzi po przekroczeniu stężenia charakterystycznego dla każdego związku powierzchniowo czynnego, zwanego krytycznym stężeniem micelarnym – CMC. Przy stężeniu odpowiadającym CMC następuje całkowite pokrycie powierzchni cieczy cząsteczkami surfaktantu. Przy dalszym dodawaniu tworzą się micelle tego związku wewnątrz cieczy [22].

Adsorpcja

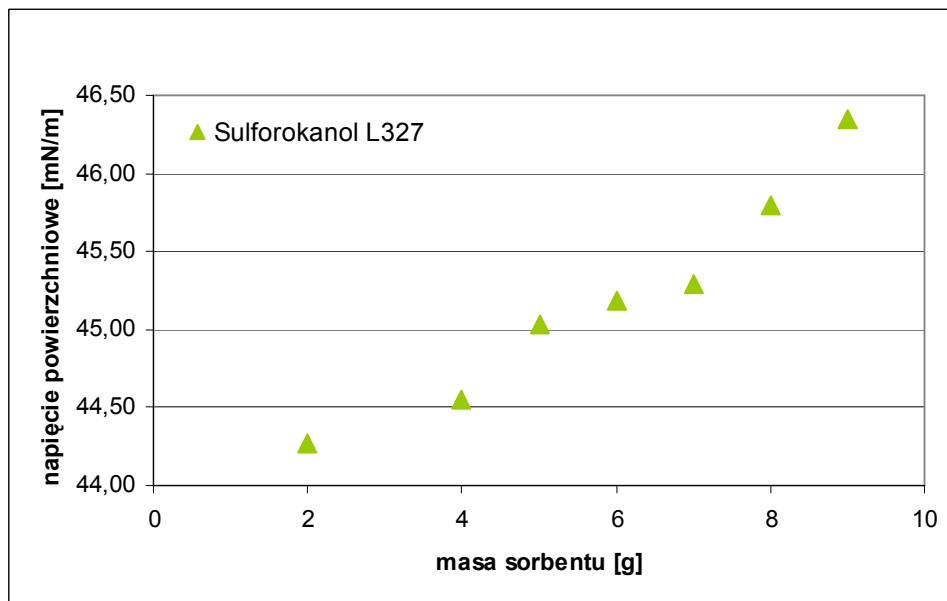
Pomiary przeprowadzono dla 0,005% roztworów analizowanych surfaktantów. Wyniki pomiarów przedstawiają rysunki 2-5. Stężenie otrzymanych roztworów w wyniku adsorpcji surfaktantu na sorbencie odczytano z izoterm napięcia powierzchniowego (rysunek 1). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że surfaktanty o wyższej wartości cmc tj. ABS-Na i Sulfobursztynian N-5 wykazały wyższą adsorpcję na sorbencie mineralnym NOWAP niż Sulforokanol L-327.



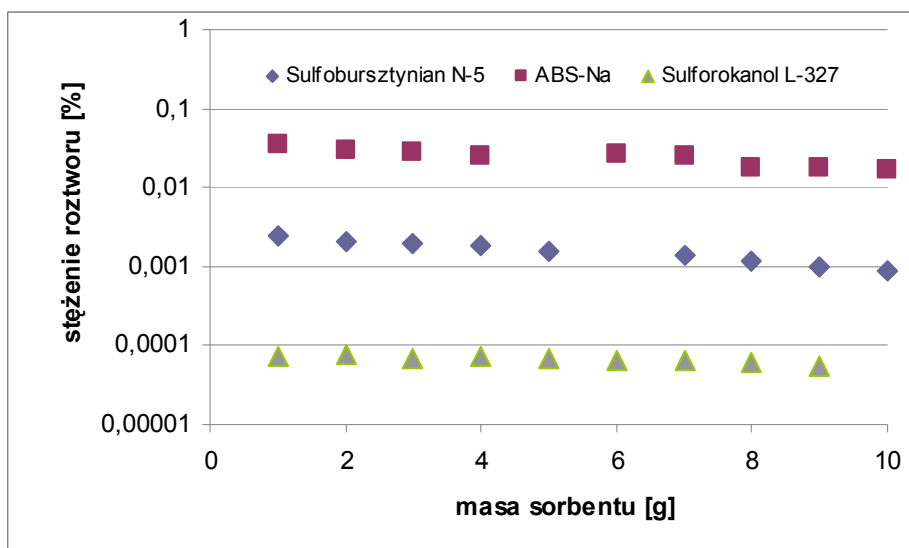
Ryc. 2. Wykres adsorpcji Sulfobursztynianu N5



Ryc. 3. Wykres adsorpcji ABS Na



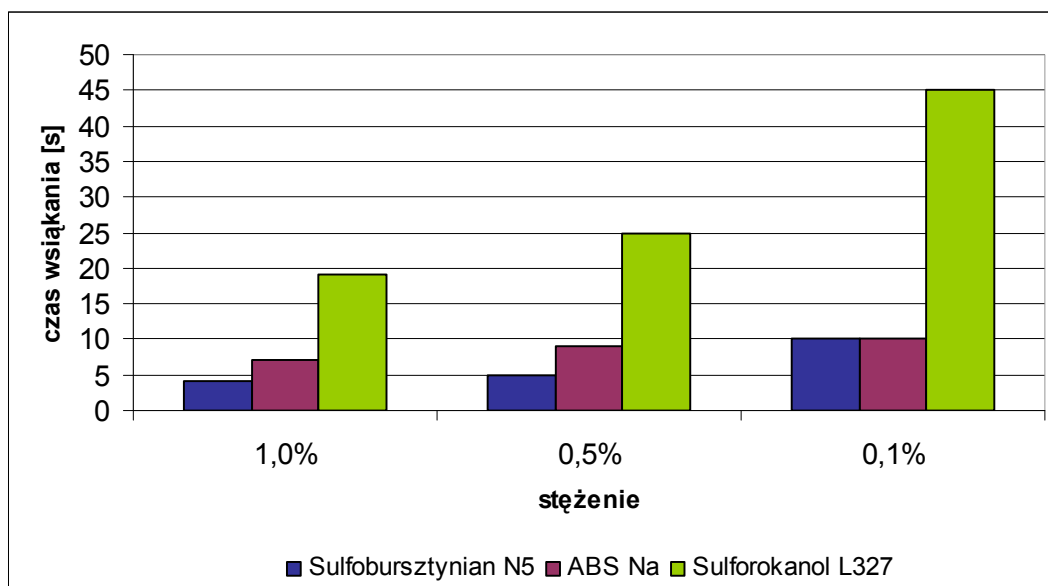
Ryc. 4. Wykres adsorpcji Sulforokanolu L327



Ryc. 5. Zmiany stężenia roztworu w procesie adsorpcji

Zwilżanie

Wyniki przeprowadzonych pomiarów szybkości wchłaniania i obserwacji wielkości powierzchni wchłaniania 1%, 0,5% oraz 0,1% roztworów surfaktantów przedstawiono na rysunku 6. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że im większe stężenie surfaktantu w roztworze i jednocześnie niższe napięcie powierzchniowe roztworu, tym krótszy czas wchłaniania. Z kolei obserwując wielkość powierzchni zwilżenia zaobserwowano, że jest ona tym mniejsza im wyższe jest stężenie surfaktantu. Mniejsza powierzchnia zwilżenia oznacza, że roztwór wnika w głąb warstwy sorbentu, a nie zostaje rozprowadzony po jego powierzchni. Porównywalny czas wchłaniania dla kropli wody destylowanej wynosi ok. 3,5 h.



Ryc. 6. Zwilżanie sorbentu przez krople roztworów związków powierzchniowo czynnych

Podsumowanie

Na adsorpcję związków powierzchniowo czynnych na powierzchniach porowatych mają wpływ parametry fizykochemiczne takie jak lepkość, gęstość, rozpuszczalność oraz parametry związane z aktywnością powierzchniową. Ze względu na fakt, że w badaniach stosowano rozcieńczone roztwory, ich właściwości fizykochemiczne są porównywalne. Badane związki są dobrze rozpuszczalne w wodzie, adsorpcja przeprowadzona została na tym samym sorbencie, więc w badanych roztworach na różnice w efektywności procesów adsorpcji i zwilżania ma znaczenie przede wszystkim budowa chemiczna i wynikająca z tego aktywność powierzchniowa.

W przypadku wodnych roztworów związków powierzchniowo czynnych ich adsorpcja na granicy faz roztwór-powietrze ma decydujący wpływ na wartość równowagowego napięcia powierzchniowego roztworu, a w konsekwencji także na proces adsorpcji na powierzchni ciała stałego oraz jego zwilżania. Przebieg procesu zwilżania powierzchni ciał stałych przez roztwory surfaktantów jest, więc ściśle związany z rodzajem z.p.cz. i charakterem powierzchni. Podczas procesu zwilżania na powierzchni materiału zachodzi adsorpcja surfaktantu, przez co powierzchnia ta pokrywa się monowarstwą substancji aktywnej i jej charakter hydrofobowy ulega zmianie. W efekcie następuje miejscowy wzrost stężenia surfaktantu na powierzchni kosztem zmniejszania się stężenia związku powierzchniowo czynnego w objętości roztworu.

Oszacowanie efektywności adsorpcji oraz zdolności zwilżania materiałów stałych na podstawie izoterm adsorpcji wymaga uwzględnienia wielu czynników związanych zarówno z budową i właściwościami analizowanych substancji, jak i strukturą i parametrami fizykochemicznymi stosowanych sorbentów.

Literatura

1. Pillai V., Shah D.O., *Dynamic Properties of Interfaces and Associated Structures*, AOCS, Champaign, IL (1996);
2. Ward A.F.H, Tordai L., *J. Chem. Phys.* **14** (1946), p. 453;
3. Bendure R.L., *J. Colloid Interface Sci.* **35** (1973), p. 238;
4. Joos P., Rillaertes E., *J. Colloid Interface Sci.* **79** (1981), p. 96;
5. Miller R., Joos P., Fainerman V.B, *Adv. Colloid Interface Sci.* **49** (1994), p. 249;
6. Eastoe J., Dalton J.S., *Adv. Colloid Interface Sci.* **85** (2000), p. 103;
7. van den Bogaert R., Joos P., *J. Phys. Chem.* **84** (1980), p. 190;
8. Fainerman V.B., Miller R., *Colloids Surf. A* **97** (1995), p. 65;
9. Dukhin S.S., Kretzschmar G., Miller R., *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces*, Elsevier Science, Amsterdam (1995);
10. Ariel G., Diamant H., Andelman D., *Langmuir* **15** (1999), p. 3574;
11. Fainerman V.B., Wüstneck R., Miller R., *Tenside Surf. Deterg.* **38** (2001), p. 224;
12. Mulqueen M., Datwani S.S., Stebe K.J., Blankschtein D., *Langmuir* **17** (2001), p. 7494;
13. Holland P.M., [w:] Holland P.M., Rubingh D.M., Editors, *Mixed Surfactant Systems*, American Chemical Society, Washington, DC (1992), p. 327;
14. Rosen M.J., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **66** (1989), p. 1840;
15. Kronberg B., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2** (1997), p. 456;
16. Bermúdez-Salguero C., Gracia-Fadrique J., *Analysis of Gibbs adsorption equation and thermodynamic relation between Gibbs standard energies of adsorption and micellization through a surface equation of state*, Journal of Colloid and Interface Science, online 16 December 2010;
17. Ward A. F. H, Tordai L., *Time Dependence of Boundary Tensions of Solutions. I. The Role of Diffusion in Time-Effects*, *J. Chem. Phys.*, **14**, 453-461, 1946;
18. Atkin R., Craig V. S. J., Wanless E. J., Bigos S., *Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface*, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 103, Issue 3, pp. 219-304;
19. Li X., Shaw R., Evans G. M, Stevenson P., *A simple numerical solution to the Ward-Tordai equation for the adsorption of non-ionic surfactants*, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 34, Issue 2, 8 February 2010, Pages 146-153;
20. Eastoe J., *Surfactant aggregation and adsorption at interfaces* [w:] *Colloid Science. Principles, Methods and Applications*, T. Cosgrove (Ed.), John Wiley & Sons Ltd. 2010;
21. PN-EN 14370:2005 „Środki powierzchniowo czynne – Oznaczanie napięcia powierzchniowego”;
22. Carswell A.D.W., Lowe A.M., Wei X., Grady B.P., *CMC determination in the presence of surfactant-adsorbing inorganic particulates*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **212** (2003) 147-153.

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Władysław Harmata
dr Ryszard Grosset