

О.О.Стрельцова, А.О.Гросул

АНАЛІЗ ІЗОТЕРМ АДСОРБЦІЇ ТВІНІВ І ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ ІЗ БІНАРНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ПОВЕРХНІ ПАРАФІНУ

Проаналізовано коректність використання найбільш поширених теорій адсорбції для описання експериментально одержаних ізотерм загальної адсорбції Твінів (Твіну-20, Твіну-40, Твіну-60, Твіну-80) та додецилсульфату натрію (ДДСН) із бінарних водних розчинів різного складу на поверхні парафіну. На підставі одержаних параметрів адсорбції досліджуваних ПАР обговорюється механізм процесу.

ВСТУП. Експериментальні дослідження адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) на межі розділу фаз розчин—тверде тіло актуальні для подальшого розвитку й удосконалення теорій адсорбції, що використовуються для описання процесу. Це необхідно і для розв'язання цілої низки практичних завдань, пов'язаних з водоочищенням, з диспергуванням твердих тіл у воді тощо [1, 2]. Зацікавленість дослідників адсорбцією сумішей ПАР із водних розчинів твердими тілами обумовлена відсутністю належного опису даного процесу в літературі, пов'язаною зі складністю та різноманітністю форм ізотерм адсорбції ПАР і невизначеністю будови змішаних адсорбційних шарів [3, 4]. Важливо обрати рівняння, за допомогою якого можна найповніше описати експериментально одержані ізотерми адсорбції ПАР твердими адсорбентами.

У даній роботі проведено аналіз ізотерм загальної адсорбції сумішей неіоногенних (НПАР) та аніонної ПАР (АПАР) із водних розчинів на низько енергетичній поверхні парафіну та з'ясована можливість використання найбільш поширених теорій адсорбції для опису експериментально одержаних даних.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження слугували АПАР — попередньо одноразово перекристалізований ДДСН фірми Fluka марки ч. та НПАР — Твін-20 (оксиетильний монолаурат сорбітану), Твін-40 (оксиетильний монопальмітат сорбітану), Твін-60 (оксиетильний моностеарат сорбітану) і Твін-80 (оксиетильний моноолеат сорбітану) фірми Acros Organics марки ч.д.а. Вибір в якості НПАР Твінів із середнім числом оксиетильних груп 20 обумовлений їх невивченістю, широким використанням у багатьох сферах промисловості та ма-

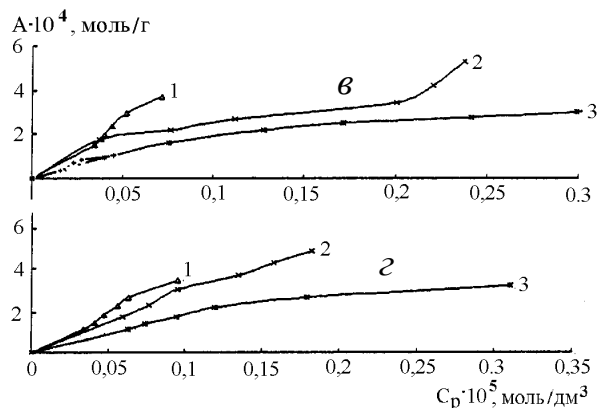
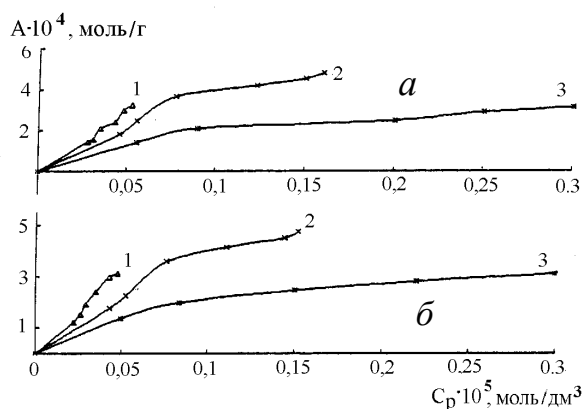
лою токсичністю, а ДДСН — його поширеністю, і, як наслідок, присутністю в побутових (як основна складова частина миючих засобів) та стічних водах більшості підприємств. Розчини бінарних сумішей ПАР різного складу готували в інтервалі концентрацій $(1.5—5.0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ на дистильованій воді. Мольна частка Твіну (n) у змішаному розчині складала 0.2, 0.5 та 0.8. Досліди проводили при температурі 291—293 К.

В якості адсорбенту використовували 1 %-ву водну суспензію парафіну, приготовану і оброблену за методикою [5]. Дисперсійний аналіз показав, що частинки суспензії сферичної форми та близькі за розміром (середній радіус частинок становить $2 \cdot 10^{-5}$ м).

Досліди з адсорбції проводили за стандартною методикою [6]. Величину адсорбції Твінів і ДДСН визначали за зміною їх концентрації в розчині в результаті процесу адсорбції. Аналіз розчинів на залишковий вміст Твінів і ДДСН після адсорбції здійснювали фотоколориметрично за методиками [7, 8] відповідно.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Проведені дослідження показали, що одержані ізотерми адсорбції сумішей Твінів та ДДСН із водних розчинів на поверхні парафіну однотипні та мають форму, близьку до форми ізотерм L-типу за класифікацією Джайлса [9] (рисунок). Це пов'язано зі специфічним механізмом зв'язування ПАР з адсорбентом: адсорбція як НПАР, так і АПАР на твердій поверхні відбувається за рахунок дисперсійної взаємодії парафіну з молекулами Твінів та ДДСН, вуглеводневі радикали яких орієнтовані під певним нахилом до його поверхні, та утворення асоціатів.

Для описання процесу адсорбції та взаємодії Твінів з ДДСН на поверхні парафіну була про-



Ізотерми загальної адсорбції сумішшю Твіну-20 (а), Твіну-40 (б), Твіну-60 (в), Твіну-80 (з) та ДДСН з мольною часткою n (Твіну) 0.2 (3), 0.5 (2) и 0.8 (1) із водних розчинів на поверхні парафіну.

аналізована коректність використання різних рівнянь адсорбції в лінійному вигляді (рівняння Фрейндліха [1], Ленгмюра [10], Хілла–де Бура [11], а також рівняння Гільдебранда, що базується на решітчастій моделі адсорбції [12]).

Перевірка застосовності найбільш поширеного рівняння Фрейндліха

$$\ln A = \ln \beta_{\Phi} + 1/n \cdot \ln C_p, \quad (1)$$

де A — адсорбція ПАР, що відповідає рівноважній концентрації C_p у розчині; β_{Φ} і n — константи, які характеризують процес адсорбції, з використанням лінії тренда в програмі Excel з високою точністю ($R^2=0.98$), показала, що з його допомогою можна описати середні концентраційні ділянки ізотерм адсорбції досліджуваних ПАР (табл. 1). Значення константи n , що характеризує ступінь асоціації молекул (іонів) ПАР у адсорбційному шарі, змінюються залежно від складу розчину. У випадку адсорбції ПАР зі змішаних розчинів з мольною часткою Твіну 0.2, 0.5 і 0.8 — $n > 1$, n близьке до 1 і $n < 1$ відповідно.

При невеликому вмісті Твіну у змішаному розчині ($n=0.2$) значення константи $n > 1$, що свідчить про ідеальний характер адсорбції, тобто частка адсорбованих молекул Твінів та іонів ДДСН у цій області є малою для взаємодії між собою. При збільшенні вмісту Твінів до стехіометричного співвідношення компонентів ($n=0.5$) у бінарному розчині значення n трохи більше за одиницю. В даному випадку завдяки латеральним взаємодіям Твіну з ДДСН на поверхні парафіну утворюється змішаний адсорбційний шар. При складі розчину з переважаючим вмістом Тві-

нів ($n=0.8$) $n < 1$, що пов'язано з агрегацією адсорбата на поверхні адсорбенту [13]. Досить імовірно, що в адсорбційному шарі відбувається певна упаковка великих частинок Твінів і на поверхні парафіну одна молекула або агрегат може займати два або кілька адсорбційних центрів [14]. Для досліджуваних сумішей ПАР значення β_{Φ} , що має фізичний зміст при одиничній концентрації ПАР, змінюється від 1.4 до 5.5.

Т а б л и ц я 1

Основні параметри адсорбції сумішей Твінів та ДДСН із водних розчинів з n (Твіну) = 0.2, 0.5, 0.8 на парафіні, одержані відповідно до рівнянь Фрейндліха та Гільдебранда

Суміш	$C \cdot 10^5, \text{ моль/дм}^3$	β_{Φ}	n	α	k	$-B$
$n(\text{Твіну}) = 0.2$						
Твін-20—ДДСН	0.08–0.22	2.1	1.49	0.68	12.0	132
Твін-40—ДДСН	0.08–0.2	1.9	1.52	0.66	11.6	128
Твін-60—ДДСН	0.06–0.17	1.7	1.81	0.55	10.7	121
Твін-80—ДДСН	0.07–0.12	1.4	2.30	0.44	10.5	120
$n(\text{Твіну}) = 0.5$						
Твін-20—ДДСН	0.056–0.1	2.6	1.00	0.93	13.5	140
Твін-40—ДДСН	0.06–0.1	2.4	1.10	0.90	12.8	137
Твін-60—ДДСН	0.07–0.15	2.0	1.20	0.85	11.6	130
Твін-80—ДДСН	0.076–0.16	1.8	1.24	0.83	11.2	129
$n(\text{Твіну}) = 0.8$						
Твін-20—ДДСН	0.022–0.040	5.5	0.80	1.26		
Твін-40—ДДСН	0.028–0.043	5.2	0.82	1.22		
Твін-60—ДДСН	0.037–0.052	4.3	0.85	1.18		
Твін-80—ДДСН	0.04–0.06	2.8	0.91	1.10		

Використання рівняння Гільдебранда:

$$A = (k \cdot C^\alpha) / (RT - BC), \quad (2)$$

де $k = \alpha \cdot a$ (a — постійна величина); B — питома потенційна енергія парних взаємодій адсорбат і адсорбент, адсорбат і адсорбат та адсорбат і розчинник в адсорбційній системі, що базується на решітчастій теорії розчинів неелектролітів, дозволяє розрахувати параметри k , B і коефіцієнт упорядкованості α .

Параметри k і α визначали за умови $BC \ll RT$, використовуючи рівняння:

$$\ln A = \ln k + \alpha \ln C - \ln RT, \quad (3)$$

а параметр B знаходили із лінеаризованої ділянки ізотерми в області великих концентрацій, застосовуючи значення k і α за допомогою рівняння

$$BC = RT - A / (k C^\alpha). \quad (4)$$

Значення k , α і B для адсорбції суміші Твінів та ДДСН на поверхні парафіну наведені у табл. 1, свідчать, що вимога $0 < \alpha < 1$ задовольняється лише при адсорбції ПАР зі змішаних розчинів з мольною часткою Твіну 0.2 та 0.5. Константа (α) рівняння Гільдебранда збігається з константою ($1/n$) рівняння Фрейндліха, що є її аналогом. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі Твінів константа α зменшується при всіх мольних співвідношеннях компонентів у змішаному розчині. Максимальне значення (за абсолютною величиною) параметра B , що є енергетичною характеристикою адсорбційної системи в цілому, припадає на змішану систему Твін-20—ДДСН.

Рівняння Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A} = \frac{1}{A_\infty - \beta_L} + \frac{C_p}{A_\infty}, \quad (5)$$

де A — адсорбція ПАР, що відповідає рівноважній концентрації C_p у розчині; A_∞ — максимальна (гранична) адсорбція; β_L — константа, яка пов'язана із константою адсорбційної рівноваги K_L виразом [15]:

$$K_L = \gamma \beta_L \cdot (S_p / S_a), \quad (6)$$

де γ — число молей розчинника в 1 кг його маси; S_a і S_p — площі, які займають на поверхні адсорбенту відповідно молекули речовини, що адсорбується із розчину та молекули води, використа-

Т а б л и ц я 2

Основні параметри адсорбції сумішей Твінів та ДДСН із водних розчинів з $n(\text{Твіну})=0.2$ на парафіні, одержані відповідно до рівнянь Ленгмюра та Хілла-де Бура

Суміш	$C \cdot 10^5$, моль/дм ³	$A \cdot 10^6$, моль/г	$K \cdot 10^{-6}$	$\ln K_1$	K_2
Твін-20—ДДСН	0–0.32	4.8	64.2	11.6	9.3
Твін-40—ДДСН	0–0.35	4.5	61.7	9.9	10.2
Твін-60—ДДСН	0–0.36	4.4	50.9	4.5	12.5
Твін-80—ДДСН	0–0.33	4.2	49.3	4.3	12.9

не для описання ізотерм адсорбції сумішей досліджуваних ПАР парафіном, можна застосовувати лише у випадку адсорбції ПАР із бінарних розчинів з мольною часткою Твіну 0.2 (табл. 2).

Встановлено, що з подовженням довжини вуглеводневого радикалу в молекулі Твінів, тобто при переході від Твіну-20 до Твіну-80, величина їх граничної адсорбції дещо зменшується. Це можна пояснити труднощами в процесі адсорбції занадто великих змішаних агрегатів Твін—ДДСН на поверхні парафіну внаслідок стеричних ефектів. Аналіз констант адсорбційної взаємодії (K) (табл. 2), які характеризують адсорбцію сумішей ПАР на парафіні, дозволяє стверджувати, що досліджувані змішані системи відносяться до систем з підвищеною вибірковою адсорбцією: значення K достатньо великі. Адсорбційна активність змінюється відповідно до зміни вуглеводневого радикалу в молекулі Твінів — значення K зменшуються зі зростанням алкільної частини молекули НПАР.

Рівняння Хілла-де Бура:

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln C_p = \ln K_1 - K_2 \theta, \quad (7)$$

де $\theta = A/A_\infty$ — ступінь заповнення поверхні адсорбенту адсорбатом; K_1 і K_2 — константи, що характеризують взаємодію адсорбованих молекул (іонів) ПАР з поверхнею адсорбенту та між собою відповідно, для адсорбції Твінів і ДДСН на парафіні із бінарних розчинів з мольною часткою НПАР 0.2 можна застосовувати лише при середніх ступенях заповнення адсорбенту адсорбатом ($\theta = 0.3—0.7$).

Константи K_1 і K_2 змінюються обернено пропорційно одна одній. Значення величини, що характеризує взаємодію адсорбат-адсорбент, змен-

шується в ряду Твін-20–ДДСН>Твін-40–ДДСН>Твін-60–ДДСН>Твін-80–ДДСН, а константи K_2 для адсорбції сумішей досліджуваних ПАР із бінарних розчинів збільшуються, тобто з подовженням вуглеводневого радикалу в молекулі НПАР переваги набувають зв'язки ПАР–ПАР. Вірогідно, це пов'язано з тим, що при адсорбції сумішей Твінів ДДСН із бінарних розчинів на поверхні парафіну утворюються змішані міцели, які мають достатньо великі розміри порівняно з агрегатами ПАР, що адсорбуються з індивідуальних розчинів [16].

При адсорбції Твінів як з індивідуальних, так і зі змішаних розчинів з ДДСН в області невеликих рівноважних концентрацій адсорбція здійснюється за рахунок неспецифічної дисперсійної взаємодії парафіну з окремими молекулами. Зі зростанням ступеня заповнення поверхні парафіну істотну роль починають відігравати гідрофобні взаємодії між вуглеводневими радикалами молекул Твінів та іонів ДДСН, адсорбованими на твердій поверхні, які враховуються величиною K_2 . Значення константи K_2 високі, що свідчить про значну міжмолекулярну взаємодію між молекулами адсорбату та утворення асоціатів на поверхні парафіну в області великих концентрацій. Крім того, значення K_2 трохи збільшуються зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала в молекулі Твінів.

Таким чином, показано, що використання найбільш поширених рівнянь адсорбції дозволяє описати експериментально одержані ізотерми адсорбції Твінів та ДДСН із бінарних водних розчинів, визначити основні параметри процесу адсорбції та встановити його складний механізм. Адсорбція носить фізичний характер та обумовлена дією дисперсійних сил між поверхнею парафіну та вуглеводневими радикалами досліджуваних ПАР, не виключена ймовірність утворення асоціатів. Одержані результати корисні для теоретичного розвитку одного з найважливіших розділів колоїдної хімії, а саме, адсорбції з розчинів.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано ізотерми адсорбції Твіну-20, Твіну-40, Твіну-60, Твіну-80 та додецилсуль

фату натрію із бінарних водних розчинів різного складу на поверхні парафіну за допомогою найпоширеніших теорій адсорбції.

SUMMARY. Adsorption's isotherms of Tween-20, Tween-40, Tween-60, Tween-80 and sodium dodecylsulfate from binary water solutions of different composition on the surface of paraffin was analyzed using the most widely adsorption's theories.

ЛІТЕРАТУРА

1. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. -М.: Мир, 1986.
2. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. -М.: Бином, 2007.
3. Писаев И.В., Соболева О.А., Иванова Н.И. Коллоид. журн. -2009. -**71**, № 2. -С. 256—261.
4. Cases J.M., Villieras F., Michot L.J., Bersillon J.L. // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. -2002. -**205**, № 1–2. -P. 85—99.
5. Практикум по колоїдній хімії і електронній мікроскопії / Под ред. С.С.Воюцкокого, Р.М.Панича. -М.: Хімія, 1974.
6. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи процесу виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. -Одеса: Астропринт, 1997.
7. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В. // Журн. аналит. химии. -1985. -**11**. -Вып 5. -С. 907—910.
8. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. Изд. 2-е. -М.: Хімія, 1973.
9. Giles C.H., Smith D., Huitson A.A. // J. Colloid. and Interface Sci. -1974. -**476**, № 3. -P. 755—756.
10. Фролов Ю.Г. Курс колоїдній хімії (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. -М.: Хімія, 1982.
11. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. -М.: Инлитиздат, 1962.
12. Hildebrand J.H., Scott R. Solubility of Non Electrolytes. -New York, 1949.
13. Голуб Т.П., Коопал Л.К., Сидорова М.П. // Коллоид. журн. -2004. -**66**. -Вып. 1. -С. 43—48.
14. Иванова Н.И. // Там же. -2000. -**62**, № 1. -С. 65—69.
15. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция органических веществ из воды. -Киев: Наук. думка, 1977.
16. Стрельцова Е.А., Пузырева И.В., Воловач О.В. // Журн. прикл. химии. -2011. -**84**, № 10. -С. 1630—1634.