

УДК 544.774.4:544.725

*Роман ПЕТРИШИН, Зіновій ЯРЕМКО*

## **ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН І pH СЕРЕДОВИЩА НА ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ ДІОКСИДУ ТИТАНУ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Дорошенка, 41, 79000 Львів, Україна  
e-mail: rspetryshyn@gmail.com*

*Для регулювання електроповерхневих властивостей водних суспензій амфотерних оксидів та їхньої агрегативної стабільності часто використовують зміну pH середовища та добавки поверхнево-активних речовин. Ми вивчили вплив двох поверхнево-активних речовин: аніонної – додецилбензолсульфонату натрію, та катіонної – бензетоній хлориду, на електроповерхневі властивості водних суспензій діоксиду титану рутильної модифікації у широкому діапазоні pH суспензій.*

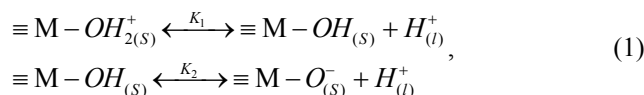
*З'ясували, що електроповерхневі властивості суспензій діоксиду титану залежать від pH середовища та від адсорбції поверхнево-активних речовин, яка також залежить від pH середовища. Сукупний вплив фізико-хімічних процесів, які відбуваються у суспензіях діоксиду титану, оцінювали за різницею pH суспензій, виготовлених на основі водних розчинів, і pH суспензій, виготовлених на основі розчинів поверхнево-активних речовин, ΔpH.*

*Одержані результати добре узгоджуються з сучасними уявленнями про адсорбцію іонних поверхнево-активних речовин на заряджених поверхнях і свідчать про те, що адсорбція молекул поверхнево-активних речовин на однойменно зарядженій поверхні є незначною і величина ΔpH майже не залежить від їхньої концентрації для бензетоній хлориду в кислій ділянці та додецилбензолсульфонату натрію у лужній ділянці, і навпаки – адсорбція молекул поверхнево-активних речовин на протилежно зарядженій поверхні значна і величина ΔpH суттєво залежить від їхньої концентрації для бензетоній хлориду в лужній ділянці та додецилбензолсульфонату натрію в кислій ділянці.*

*Ключові слова: водні суспензії, діоксид титану, електроповерхневі властивості, додецилбензолсульфонат натрію, бензетоній хлорид, pH суспензій.*

### **Вступ**

Поверхневий заряд амфотерних оксидів/гідроксидів металів у водних суспензіях утворюється внаслідок реакції кислотно-основної взаємодії молекул води з поверхневими функціональними групами кислотного й основного характеру. У цьому випадку потенціалвизначальними йонами є йони  $H^+$  чи  $OH^-$ . Тому величина і знак поверхневого заряду залежить від pH середовища відповідно до хімічних рівноваг, які визначають участь амфотерних поверхневих гідроксильних груп ( $\equiv M-OH$ ) [1].



де  $\equiv \text{M} - \text{OH}_{2(s)}^+$  – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок адсорбції протону  $\text{H}^+$  із рідкої об’ємної фази;  $\equiv \text{M} - \text{OH}_{(s)}$  – нейтральна поверхнева гідроксильна група;  $\equiv \text{M} - \text{O}_{(s)}^-$  – поверхнева група, яка виникає на поверхні внаслідок дисоціації гідроксильної групи і переходу протону  $\text{H}^+$  у рідку об’ємну фазу;  $K_1$  і  $K_2$  – константи, які є кількісною мірою кислотності й основності поверхневих гідроксильних груп.

Інтегральною характеристикою електроповерхневих властивостей заряджених поверхонь є точка нульового заряду, яку широко використовують для обґрунтування практичного використання амфотерних оксидів [2]. За однакової концентрації поверхневих іонізованих груп  $\equiv \text{M} - \text{OH}_{2(s)}^+$  і  $\equiv \text{M} - \text{O}_{(s)}^-$  поверхня стає незарядженою і такий стан відповідає точці нульового заряду,  $\sigma = 0$ . Цей стан характеризують рН середовища – рН<sub>0</sub>, який визначають із умови, що  $[\text{H}_0^+]^2 = K_1 K_2$ . Тоді

$$\text{pH}_0 = 0,5(\text{p}K_1 + \text{p}K_2). \quad (2)$$

Серед оксидів металів особливу зацікавленість становить діоксид титану рутильної модифікації через його унікальні фізичні та хімічні властивості, які зумовлюють його застосування у виробництві пігментів, наповнювачів, адсорбентів, компонентів кераміки тощо. Оскільки вимоги до якості композицій з його використанням постійно зростають, то останнім часом використовують порошки діоксиду титану, поверхня яких модифікована неорганічними й органічними речовинами. Модифікування поверхні діоксиду титану робить кожну партію цього порошку унікальною за властивостями, які можуть змінюватися в широких межах залежно від умов одержання, а саме: зміщується гідрофільно-ліпофільний баланс поверхні частинок і суттєво зростає макроскопічна неоднорідність (мозаїчність) поверхні. Таке модифікування поверхні діоксиду титану, з одного боку, відкриває нові можливості у формуванні необхідних технологічних та експлуатаційних властивостей його композицій, а з іншого – зумовлює ускладнення міжфазової взаємодії та потребує подальших наукових досліджень.

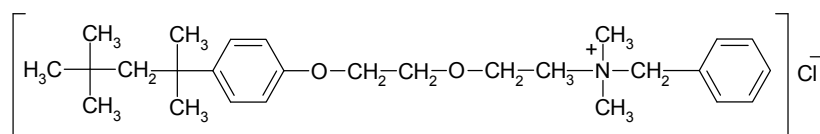
Положення точки нульового заряду для діоксиду титану рутильної модифікації залежить від способу його одержання і коливається в межах від рН  $\approx 4$  до рН  $\approx 6$  [3]. Модифікування поверхні діоксиду титану неорганічними й органічними сполуками зумовлює зміщення точки нульового заряду та зміну його електроповерхневих властивостей [4]. Однак тільки такого модифікування поверхні діоксиду титану неорганічними й органічними речовинами недостатньо для завершального регулювання колоїдно-хімічних властивостей суспензій діоксиду титану відповідно до вимог технологічних процесів, тому використовують нейонні [5, 6] та йонні [7–13] поверхнево-активні речовини (ПАР), низькомолекулярні електроліти [14–18], поліелектроліти [8, 19], а також зміну рН середовища [6, 17, 20]. Втім сукупний вплив цих чинників на колоїдно-хімічні властивості водних суспензій діоксиду титану вивчено недостатньо. Тому мета нашого дослідження – вивчити одночасний вплив рН середовища та добавок промислових ПАР на електроповерхневі властивості

водних суспензій діоксиду титану, а його завдання – визначити залежності різниці рН суспензій і рН вихідних водних розчинів, на основі яких приготовані суспензії, від концентрації ПАР і рН вихідних водних розчинів.

### Експериментальна частина

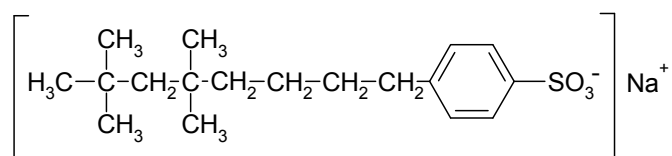
У дослідженнях використано такі матеріали та речовини:

- порошок діоксиду титану з середнім діаметром  $0,23 \pm 0,03$  мкм, який для збільшення активності та питомої поверхні модифікований неорганічними оксидами (4%  $Al_2O_3$  та 2%  $SiO_2$ ), а для регулювання гідрофільно-ліпофільного балансу (змочування) – прищепленими органічними групами (DuPont, США);
- бензетоній хлорид (BTC) з молярною масою 448 г/моль і вмістом основної речовини 97% (Aldrich); структурна формула –



спрощена –  $R'R''R'''-N^+Cl^-$ , критична концентрація міцелоутворення дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л [21];

- додецилбензолсульфонат натрію (DBSNa) з молярною масою 348 г/моль і вмістом основної речовини 97% (Aldrich); структурна формула –



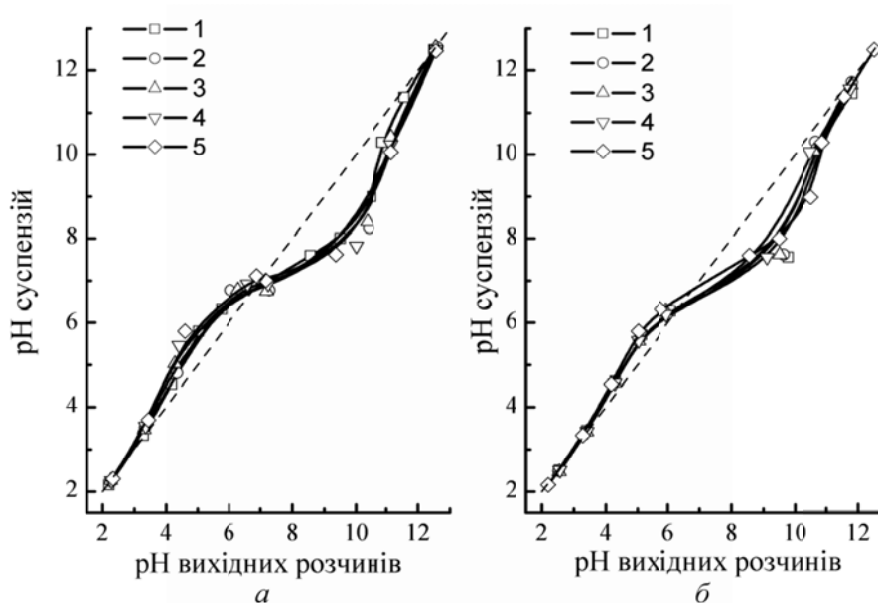
спрощена –  $R-OSO_2^-Na^+$ , критична концентрація міцелоутворення перебуває у межах  $(1,2 - 1,5) \cdot 10^{-3}$  моль/л [22];

- бідистильовану воду з питомою електропровідністю менше 0,27 мСм/м.

Суспензії діоксиду титану готували на основі водних розчинів ПАР відповідної концентрації шляхом механічного перемішування протягом 2 год. Концентрація твердої фази в усіх суспензіях становила 1 г/дм<sup>3</sup>. Кислотно-основний баланс змінювали додаванням відповідної кількості розчинів HCl чи KOH, контролювали його за допомогою рН-метра – рН-150М. Експериментально вимірювали рН вихідних розчинів і рН суспензій після досягнення адсорбційної рівноваги.

### Результати та їхнє обговорення

Результати дослідження впливу рН вихідних розчинів і добавок ПАР на рН приготованих суспензій діоксиду титану зображені на рис. 1. У кислій ділянці, де відбувається адсорбція іонів  $H^+$  на твердій поверхні діоксиду титану, рН суспензій вищий, ніж вихідних розчинів ПАР, чи бідистильованої води з різним рН, на основі яких були приготовані суспензії, а у лужній ділянці – навпаки.



**Рис 1.** Залежність рН суспензій від рН вихідних розчинів ПАВ: DBSNa (а) і BTC (б). Концентрація DBSNa, моль/л: 1 – 0; 2 –  $1,44 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $5,75 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $1,44 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $2,87 \cdot 10^{-3}$ . Концентрація BTC, моль/л: 1 – 0; 2 –  $1,12 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $4,46 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $1,12 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $2,23 \cdot 10^{-3}$ .

**Fig. 1.** The dependence of pH of suspensions on the pH of the initial solutions of surfactants: DBSNa (a) and BTC (b). Concentration of DBSNa, mol/l: 1 – 0; 2 –  $1,44 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $5,75 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $1,44 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $2,87 \cdot 10^{-3}$ . Concentration of BTC, mol/l: 1 – 0; 2 –  $1,12 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $4,46 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $1,12 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $2,23 \cdot 10^{-3}$ .

Розглядаючи міжфазову взаємодію амфотерних оксидів у водному середовищі відповідно до поверхневих реакцій (1), рівноважний стан можна описати відповідними константами рівноваг  $K_1$  і  $K_2$

$$K_1 = \frac{[H_{(l)}^+][\equiv M - OH_{(s)}]}{[\equiv M - OH_{2(s)}^+]}, \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[H_{(l)}^+][\equiv M - O_{(s)}^-]}{[\equiv M - OH_{(s)}]}, \quad (4)$$

де  $[\equiv M - OH_{(s)}]$  – концентрація нейонізованих поверхневих груп  $\equiv M - OH_{(s)}$ ,  $[\equiv M - O_{(s)}^-]$  – концентрація негативно заряджених поверхневих груп  $\equiv M - O_{(s)}^-$ ,  $[\equiv M - OH_{2(s)}^+]$  – концентрація позитивно заряджених поверхневих груп  $\equiv M - OH_{2(s)}^+$ ,  $[H_{(l)}^+]$  – концентрація йонів водню у рідкій фазі.

Для опису електроповерхневих властивостей діоксиду титану доцільно використати частки йонізованих поверхневих груп  $\equiv \text{M}-\text{O}_{(s)}^-$  ( $\alpha$ ) та  $\equiv \text{M}-\text{OH}_{2(s)}^+$  ( $\beta$ ) у його водних суспензіях

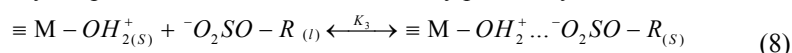
$$\alpha = \frac{[\equiv \text{M}-\text{O}_{(s)}^-]}{[\equiv \text{M}-\text{O}_{(s)}^-] + [\equiv \text{M}-\text{OH}_{2(s)}^+] + [\equiv \text{M}-\text{OH}_{(s)}]}, \quad (5)$$

$$\beta = \frac{[\equiv \text{M}-\text{OH}_{2(s)}^+]}{[\equiv \text{M}-\text{O}_{(s)}^-] + [\equiv \text{M}-\text{OH}_{2(s)}^+] + [\equiv \text{M}-\text{OH}_{(s)}]}. \quad (6)$$

Враховавши визначення часток йонізованих груп  $\alpha$  і  $\beta$  і комбінуючи рівняння (3) і (4), знаходимо концентрацію йонів водню у водних суспензіях діоксиду титану

$$[H_{(l)}^+]_w = \sqrt{\frac{K_1 K_2 \beta}{\alpha}}. \quad (7)$$

У суспензіях діоксиду титану, які приготовані на основі розчинів додецил-бензолсульфонату натрію, додатково визначають таку рівновагу:



з константою рівноваги

$$K_3 = \frac{[\equiv \text{M}-\text{OH}_2^+ \dots {}^{-}\text{O}_2\text{SO}-\text{R}_{(s)}]}{[\equiv \text{M}-\text{OH}_{2(s)}^+][{}^{-}\text{O}_2\text{SO}-\text{R}_{(l)}]}, \quad (9)$$

де  $[{}^{-}\text{O}_2\text{SO}-\text{R}_{(l)}]$  – концентрація сульфатних груп  ${}^{-}\text{O}_2\text{SO}-\text{R}_{(l)}$  у розчині;  $[\equiv \text{M}-\text{OH}_2^+ \dots {}^{-}\text{O}_2\text{SO}-\text{R}_{(s)}]$  – концентрація поверхневих комплексів сульфатних груп  ${}^{-}\text{O}_2\text{SO}-\text{R}_{(l)}$  з позитивно зарядженими поверхневими групами  $\equiv \text{M}-\text{OH}_{2(s)}^+$ .

Прийнявши, що відношення концентрації зв'язаних позитивно заряджених поверхневих груп  $\equiv \text{M}-\text{OH}_{2(s)}^+$  до концентрації незв'язаних  $\varepsilon$  у розчинах DBSNa визначається співвідношенням

$$\varepsilon = \frac{[\equiv \text{M}-\text{OH}_2^+ \dots {}^{-}\text{O}_2\text{SO}-\text{R}_{(s)}]}{[\equiv \text{M}-\text{OH}_{2(s)}^+]}, \quad (10)$$

комбінуючи рівняння (9) і (3), знаходимо концентрацію йонів водню у суспензіях діоксиду титану, які приготовані на основі розчинів DBSNa

$$[H_{(l)}^+]_{An} = \frac{K_1(K_3 C_{An} / \varepsilon - 1)}{K_3 [\equiv \text{M}-\text{OH}_{(s)}]}. \quad (11)$$

Тут  $C_{An}$  – концентрація DBSNa у вихідних розчинах.

Оцінити вплив добавок DBSNa на зміну рН середовища суспензій можна за співвідношенням концентрації йонів водню у суспензіях з добавками DBSNa і рН вихідних водних розчинів

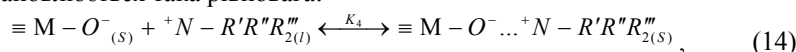
$$\frac{[H_{(l)}^+]_{An}}{[H_{(l)}^+]_w} = \frac{(K_3 C_{An} / \varepsilon - 1) \sqrt{K_1 \alpha}}{K_3 [\equiv M - OH_{(s)}] \sqrt{K_2 \beta}} \quad (12)$$

Перейшовши від концентрації йонів водню до водневого показника знаходимо зміну рН середовища суспензій порівняно з рН вихідних розчинів, а саме величину  $\Delta pH$

$$\Delta pH = pH_w - pH_{An} = \lg \frac{\sqrt{K_1 \alpha}}{K_3 [\equiv M - OH_{(s)}] \sqrt{K_2 \beta}} + \lg \left( \frac{K_3 C_{An}}{\varepsilon} - 1 \right), \quad (13)$$

де  $pH_{An}$  – рН середовища суспензій, приготованих на основі розчинів DBSNa.

У суспензіях діоксиду титану, які приготовані на основі розчинів бензетоній хлориду, встановлюється така рівновага:



з такою константою:

$$K_4 = \frac{[\equiv M - O^- \dots {}^+N - R'R''R'''_{2(s)}]}{[\equiv M - O^-][{}^+N - R'R''R'''_{2(l)}]}. \quad (15)$$

Комбінуючи рівняння (15) і (4), знаходимо концентрацію йонів водню у суспензіях діоксиду титану, приготованих на основі розчинів ВТС

$$[H_{(l)}^+]_{Kt} = \frac{K_2 K_4 [\equiv M - OH_{(s)}]}{K_4 C_{An} / \varepsilon - 1}. \quad (16)$$

За співвідношенням концентрації йонів водню у суспензіях з добавками ВТС та їхньої концентрації у вихідних водних розчинах

$$\frac{[H_{(l)}^+]_{Kt}}{[H_{(l)}^+]_w} = \frac{K_4 [\equiv M - OH_{(s)}] \sqrt{K_2 \alpha}}{K_4 C_{Kt} / \varepsilon - 1 \sqrt{K_1 \beta}}, \quad (17)$$

знаходимо зміну рН середовища суспензій порівняно з рН вихідних розчинів, а саме величину  $\Delta pH$

$$\Delta pH = pH_w - pH_{Kt} = \lg \frac{K_4 [\equiv M - OH_{(s)}] \sqrt{K_2 \alpha}}{\sqrt{K_1 \beta}} - \lg \left[ \frac{K_4 C_{Kt}}{\varepsilon} - 1 \right], \quad (18)$$

де  $C_{Kt}$  – концентрація катіонної ПАР у вихідних розчинах;

$\varepsilon = \frac{[\equiv M - O^- \dots {}^+N - R'R''R'''_{2(s)}]}{[\equiv M - O_{(s)}^-]}$  – відношення концентрації зв'язаних негативно

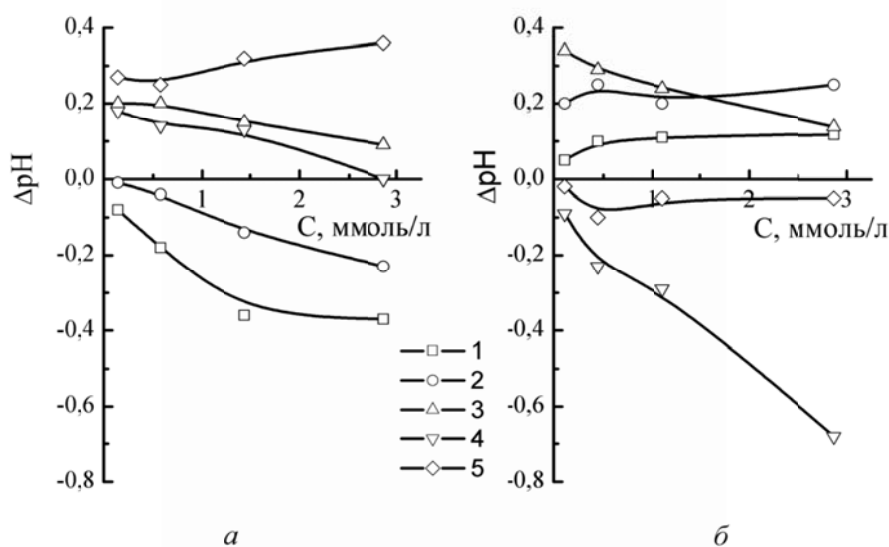
заряджених поверхневих груп  $\equiv M - O^- \dots {}^+N - R'R''R'''_{2(s)}$  до концентрації незв'язаних  $\equiv M - O_{(s)}^-$ .

Залежності величини  $\Delta pH$  від концентрації ПАР для різних рН вихідних розчинів ПАР, на основі яких приготовані суспензії, зображено на рис. 2.

Відхилення величини  $\Delta pH$  від нульового значення може свідчити про перерозподіл йонів водню між об'ємною рідкою фазою та твердою поверхнею діоксиду титану та зміну електроповерхневих властивостей суспензій внаслідок адсорбції молекул ПАР. Якщо  $\Delta pH > 0$ , то концентрація йонів водню в об'ємній фазі водних

суспензій з добавками ПАР більша порівняно з концентрацією йонів водню в об'ємній фазі водних суспензій без добавок ПАР. І навпаки, якщо  $\Delta pH < 0$ , то концентрація йонів водню в об'ємній фазі водної суспензії з добавками ПАР менша порівняно з концентрацією йонів водню в об'ємній фазі водних суспензій без добавок ПАР. Такі зміни рН суспензій з добавками ПАР порівняно з рН суспензій без добавок ПАР зумовлені багатьма взаємопов'язаними фізико-хімічними процесами, які можуть одночасно відбуватися в об'ємі суспензії та на твердій поверхні діоксиду титану (рис. 3), а саме:

- іонізація молекул води;
- гідроліз солі слабкої кислоти та сильної основи – DBSNa,  $R\text{-OSO}_2\text{Na}^+$ ;
- гідроліз солі сильної кислоти та слабкої основи – BTC,  $R'R''R'''_2\text{-N}^+\text{Cl}^-$ ;
- надмолекулярні утворення у розчинах ПАР (міцелоутворення);
- адсорбція молекул ПАР та їхніх мицел на твердій поверхні;
- адсорбція/десорбція йонів водню на твердій поверхні.

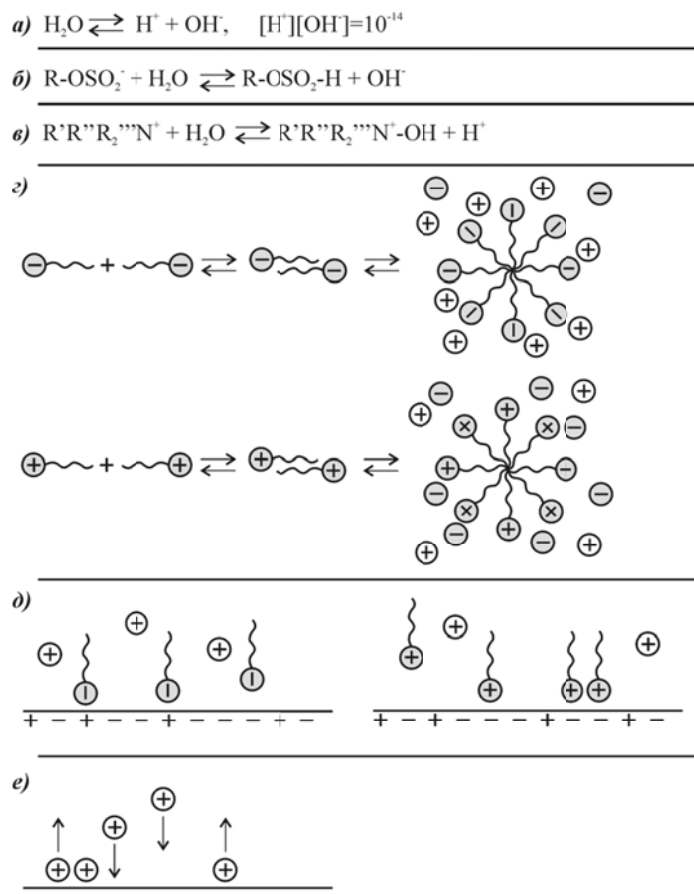


**Рис 2.** Залежність  $\Delta pH$  від концентрації ПАР – DBSNa (а) і BTC (б) для різних рН вихідних розчинів ПАР, на основі яких вони були приготовані: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 9; 5 – 11.

**Fig. 2.** The dependence of  $\Delta pH$  on the concentration of surfactant – DBSNa (a) and BTC (b) for different pH of the initial solutions of surfactants on the basis of which they were prepared: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 9; 5 – 11.

Сьогодні немає змоги для такої складної адсорбційної системи кількісно оцінити вклад кожного з перерахованих фізико-хімічних процесів у зміни рН суспензій. Тому ми запропонували оцінювати вплив перерахованих фізико-хімічних процесів на електроповерхневі властивості діоксиду титану в його суспензіях за сумарною кількісною оцінкою, а саме за різницею рН суспензій, виготовлених на основі

водних розчинів, та рН суспензій, які виготовлені на основі розчинів ПАР, тобто за величиною  $\Delta pH$ , яка визначена на підставі рівнянь (13) і (18).



**Рис 3.** Схематичне зображення фізико-хімічних процесів, які можуть відбуватися в об'ємі суспензії та на твердій поверхні діоксиду титану за наявності молекул ПАР.

**Fig. 3.** A schematic representation of physical and chemical processes that can take place both in suspension volume and solid surface of titanium dioxide in the presence of surfactant molecules.

Для аніонної ПАР DBSNa величина  $\Delta pH$  у кислій ділянці набуває від'ємні значення і суттєво залежить від концентрації ПАР, а у лужній ділянці майже не залежить від концентрації ПАР, набуваючи додатних значень (рис. 2.а). Для катіонної ПАР ВТС, навпаки у лужній ділянці величина  $\Delta pH$  суттєво залежить від концентрації ПАР і набуває від'ємні значення і майже не залежить від неї у кислій ділянці, приймаючи додатні значення (рис. 2.б). Такий характер залежності величини  $\Delta pH$  від концентрації ПАР можна пояснити тим, що адсорбція їхніх молекул найбільша у випадку, коли поверхня діоксиду титану протилежно заряд-



жена, а саме для DBSNa у кислій ділянці та для BTC у лужній. Адсорбція молекул ПАР на однойменно зарядженій поверхні незначна і зменшується зі збільшенням заряду поверхні та величина  $\Delta pH$  майже не залежить від концентрації ПАР для бензетоній хлориду у кислій ділянці та додецилбензолсульфонату натрію у лужній.

#### Висновки

- Проведені дослідження рН водних суспензій діоксиду титану, які приготовані на основі розчинів ПАР, дають змогу зробити такі висновки:
- електроповерхневі властивості водних суспензій діоксиду титану зумовлені зміною рН середовища та адсорбцією молекул ПАР, яка залежить від рН середовища;
- вплив фізико-хімічних процесів, які відбуваються у суспензіях діоксиду титану, на його електроповерхневі властивості можна кількісно оцінити за величиною  $\Delta pH$ , тобто різницею рН суспензій, виготовлених на основі водних розчинів, та рН суспензій, які виготовлені на основі розчинів поверхнево-активних речовин;
- залежність величини  $\Delta pH$  від концентрацій ПАР і рН вихідних розчинів добре узгоджується із сучасними уявленнями про адсорбцію йонних ПАР на заряджених поверхнях, а саме: адсорбція молекул ПАР на однойменно зарядженій поверхні незначна і величина  $\Delta pH$  майже не залежить від концентрації ПАР для бензетоній хлориду у кислій ділянці та додецилбензолсульфонату натрію у лужній ділянці, і навпаки – адсорбція молекул ПАР на протилежно зарядженій поверхні є значною і величина  $\Delta pH$  суттєво залежить від концентрації ПАР для бензетоній хлориду у лужній ділянці та додецилбензолсульфонату натрію у кислій.

Одержані результати можна використати для регулювання колоїдно-хімічних властивостей технологічних композицій під час одержання нанокопозитних матеріалів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Parks G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and hydroxo complex systems // Chem. Rev. – 1965. – Vol. 65. – P. 177–198. (<https://doi.org/10.1021/cr60234a002>).
2. Kosmulski M. Isoelectric points and of zero charge of metal(hydr)oxides: 50 years after Parks review // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – Vol. 238. – P. 1–61. (<https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>).
3. Kosmulski M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update // Adv. Colloid Interface Sci. – 2018. – Vol. 251. – P. 115–138. (<https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.005>).
4. Khalameida S., Skvarek E., Janusz W. et al. Electrokinetic and adsorption properties of different titanium dioxides at the solid/solution interface // Cent. Eur. J. Chem. – 2014. – Vol. 12. – P. 1194–1205 (<https://doi.org/10.2478/s11532-014-0568-5>).
5. Tkachenko N. H., Yaremko Z. M., Bellmann C. et al. The influence of ionic and nonionic surfactants on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 299. – P. 686–695. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.008>).

6. *Petryshyn R. S., Yaremko Z. M., Soltys M. M.* Effects of surfactants and pH of medium on zeta potential and aggregation stability of titanium dioxide suspensions // *Colloid J.* – 2010. – Vol. 72. – P. 517–522 (<https://doi.org/10.1134/S1061933X10040125>).
7. *Núñez-Rojas E., Domínguez H.* Computational studies on the behavior of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) at TiO<sub>2</sub> (rutile)/water interfaces // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 364. – P. 417–427 (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.069>).
8. *Holmes B., Swansen J., Buck K. et al.* Investigations of the interaction and phase transfer to a TiO<sub>2</sub> surface of water soluble dyes with polyelectrolyte/surfactant complexes using ultraviolet-visible spectroscopy and multivariate least squares analysis // *Colloids Surf., A.* – 2012. – Vol. 404. – P. 36–46 (<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.003>).
9. *Godínez I. G., Darnault C. J., Khodadoust A. P et al.* Deposition and release kinetics of nano-TiO<sub>2</sub> in saturated porous media: Effects of solution ionic strength and surfactants // *Environ. Pollut.* – 2013. – Vol. 174. – P. 106–113 (<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.002>).
10. *Zhang X., Wang F., Liu B. et al.* Adsorption of DNA oligonucleotides by titanium dioxide nanoparticles // *Langmuir.* – 2014. – Vol. 30. – P. 839–845 (<https://doi.org/10.1021/la404633p>).
11. *Mahata S., Mondal B., Mahata S. S. et al.* Chemical modification of titanium isopropoxide for producing stable dispersion of titania nano-particles // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 151. – P. 267–274 (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.065>).
12. *Vlasova N. N., Martitan O. V., Golovkova L. P.* Adsorption of components of nucleic acids on a titanium dioxide surface // *Colloid J.* – 2015. – Vol. 77. – P. 425–430 (<https://doi.org/10.1134/S1061933X15040213>).
13. *Marquez A., Berger N., Feine A. et al.* Bovine serum albumin adsorption on TiO<sub>2</sub> colloids: the effect of particle agglomeration and surface composition // *Langmuir.* – 2017. – Vol. 33. – P. 2551–2558 (<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03785>).
14. *Xu G., Zhang J., Li G., Song G.* Effect of complexation on the zeta potential of titanium dioxide dispersions // *J. Dispersion Sci. Technol.* – 2003. – Vol. 24. – P. 527–535 (<https://doi.org/10.1081/DIS-120021807>).
15. *Xu G., Xu L., Pan S., Song G.* HPAM as a stabilizer of titania suspensions with concentrated electrolyte // *Colloids Surf., A.* – 2004. – Vol. 232. – P. 49–53 (<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.10.006>).
16. *Tkachenko N. H., Yaremko Z. M., Bellmann C.* Effect of 1-1-charged ions on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide // *Colloids Surf., A.* – 2006. – Vol. 279. – P. 10–19 (<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.09.037>).
17. *Loosli F., Le Coustumer P., Stoll S.* Effect of electrolyte valency, alginate concentration and pH on engineered TiO<sub>2</sub> nanoparticle stability in aqueous solution // *Sci. Total Environ.* – 2015. – Vol. 535. – P. 28–34 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.037>).
18. *Rosenholm J. B., Kosmulski M.* Peculiar charging effects on titania in aqueous 1: 1, 2: 1, 1: 2 and mixed electrolyte suspensions // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2012. – Vol. 179. – P. 51–67 (<https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.014>).
19. *Singh B. P., Nayak S., Samal S. et al.* The role of poly (methacrylic acid) conformation on dispersion behavior of nano TiO<sub>2</sub> powder // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258. – P. 3524–3531 (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.107>).
20. *Петришин Р. С., Яремко З. М., Солтис М. М.* Визначення констант іонізації поверхневих гідроксильних груп модифікованого діоксиду титану у його водних суспензіях // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2013. – Т. 4. – С. 165–171 (<https://doi.org/10.15407/hftp04.02>).

21. *Tugay A.V., Zakordonskiy V.P.* Regularities in the association of polymethacrylic acid with benzethonium chloride in aqueous solutions // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2006. – Vol. 80. – P. 909–914 (<https://doi.org/10.1134/S0036024406060124>).
22. *Rosen M. J.* *Surfactants and Interfacial Phenomena.* – N.Y.: John Wiley & Sons. – 2004. – 454 p (<https://doi.org/10.1002/ange.19790910534>).

#### SUMMARY

*Roman PETRYSHYN, Zinovy YAREMKO*

#### THE INFLUENCE OF SURFACTANTS AND PH OF ENVIRONMENT ON THE ELECTRO-SURFACE PROPERTIES OF AQUEOUS SUSPENSION OF TITANIUM DIOXIDE

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Doroshenka Str., 41, 79000 Lviv, Ukraine  
e-mail: rspetryshyn@gmail.com*

To regulate the electro-surface properties of aqueous suspensions of amphoteric oxides and their aggregative stability, changes in the pH of the medium and the addition of surfactants are often used. In this work, the effect of two surfactants: anionic – sodium dodecylbenzene sulfonate and cationic – benzethonium chloride on the electrical properties of aqueous suspensions of titanium dioxide of rutile modification in a wide range of pH solutions has been studied.

The investigated titanium dioxide powder with an average particle diameter of  $0.23 \pm 0.03 \mu\text{m}$  was modified with inorganic oxides (4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 2%  $\text{SiO}_2$ ) and grafted organic groups to provide the necessary properties and adjust the hydrophilic-lipophilic balance. Solutions of surfactants and suspensions were prepared in bidistilled water with a specific electrical conductivity of no more than 0.27 mS/m. The acid-base balance was varied by adding corresponding volumes of HCl or KOH solutions.

It is shown that the electro-surface properties of titanium dioxide suspensions depend on both the pH of the medium and the adsorption of surfactants, which in turn depends on the pH of the medium. The cumulative effect of the physico-chemical processes occurring in suspensions of titanium dioxide was estimated by the difference in pH of suspensions made on the basis of aqueous solutions, and the pH of the suspensions made from solutions of surfactants,  $\Delta\text{pH}$ . Such changes in the pH of suspensions in the presents of surfactants in comparison with the pH of suspensions without surfactants can be caused by a series of interconnected physico-chemical processes that can take place both in suspension volume and on solid surfaces of titanium dioxide, namely:

- a) ionization of water molecules;
- b) hydrolysis of a salt of weak acid and a strong base – sodium dodecylbenzenesulfonate;
- c) hydrolysis of a strong acid salt and a weak base – benzethonium chloride;
- d) supramolecular formations in solutions of surfactants (micelles);
- e) adsorption of surface-active substances and their micelles on a solid surface;
- f) adsorption / desorption of hydrogen ions on a solid surface.

The obtained results are in good agreement with modern ideas about the adsorption of ionic surfactants on charged surfaces and show that the adsorption of molecules of surfactants on an identically charged surface is negligible. The value of  $\Delta\text{pH}$  is almost independent of their concentration for benzethonium chloride in the acidic region and sodium dodecylbenzenesulfonate in the alkaline region, and vice versa – the adsorption of surfactant molecules on the opposite charged surface is significant and the value of  $\Delta\text{pH}$  essentially depends on their concentration for benzethonium chloride in the alkaline region and sodium dodecylbenzenesulfonate in the acidic region, respectively.

*Keywords:* aqueous suspensions, titanium dioxide, electro-surface properties, sodium dodecylbenzenesulfonate, benzethonium chloride, pH of suspension.

Стаття надійшла: 31.05.2018.  
Після доопрацювання: 10.09.2018.  
Прийнята до друку: 28.09.2018.