



УДК 541.183

**ANALYSIS OF ADSORPTION OF NON-IONIC SURFACTANTS FROM  
AQUEOUS SOLUTIONS AT HYDROPHOBIC CARBON SORBENTS  
АНАЛІЗ АДСОРБЦІЇ НЕЙОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ  
ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ГІДРОФОБНИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ СОРБЕНТАМИ**

**Kochkodan O.D./Кочкодан О.Д.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.*

ORCID:0000-0003-1184-0286

**Zhyla R.S./Жила Р.С.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.**National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,**15 Geroiv Oborony Str., Kyiv**Національний університет біоресурсів і природокористування України,**Київ, вул. Героїв Оборони, 15*

**Анотація.** Досліджено взаємозв'язок асоціативних та адсорбційних взаємодій при адсорбції нейонних поверхнево-активних речовин (ПАР) типу оксиетильованих октилфенолів (тритонів X-45, X-100, X-305) на гідрофобному непористому вуглецевому сорбенті – графітованій сажі. Показано, що при концентрації, яка не перевищує критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ), адсорбційний шар нейонних ПАР на поверхні непористого вуглецевого сорбенту може бути мономолекулярним або утвореним із асоціатів більшої товщини, ніж моношар, залежно від енергії взаємодії адсорбат – адсорбент і ступеня гідрофобності молекули ПАР.

**Ключові слова:** адсорбція, асоціація, міцелоутворення, поверхнево-активна речовина, графітована сажка.

Дослідження сучасними фізико-хімічними методами показали переважаючу роль асоціативних взаємодій при адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) на твердих поверхнях в області рівноважних концентрацій, нижчих за критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) [1,2]. Крім орієнтації адсорбованих молекул, при розгляді структури адсорбційного шару варто враховувати всі зміни, що відбуваються в шарі при зростанні щільності його заповнення та прояві асоціативних взаємодій молекул ПАР між собою як в об'ємі розчину, так і на поверхні розділу фаз. Енергія взаємодії алкільних радикалів молекул ПАР на поверхні розділу фаз залежить від наступних факторів: довжини й структури гідрофобного радикала, впливу замісника, наявності в розчині інших речовин, що містять алкільні групи, концентрації електроліту в розчині та ступеня заповнення поверхні адсорбенту [3,4].

В представленій роботі досліджено взаємозв'язок асоціативних та адсорбційних взаємодій при адсорбції нейонних ПАР на гідрофобному непористому вуглецевому сорбенті. Як нейонні ПАР використали оксиетильовані октилфеноли зі ступенем оксиетильовання  $n = 5, 9-10$  і 30 Тритони X-45, X-100 і X-305 загальної формули  $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ . Лінійні параметри молекул ПАР були визначені за моделями Стюарта-Бріглеба. Значення молярних об'ємів досліджуваних ПАР визначені за геометричними розмірами молекул, як добуток ван-дер-ваальсової площі проекції молекули  $\omega_p$  на її товщину  $t$  [5].



Як непористий вуглецевий сорбент використали графітовану сажу, питома поверхня якої, розрахована по адсорбції аргону методом БЕТ, склала  $105 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для одержання ізотерм адсорбції розчини, що містять різні вихідні концентрації ПАР, струшували з постійними наважками сорбентів на апараті для струшування. Об'єм розчину -  $0,025 \text{ дм}^3$ .

Припущення про структуру адсорбційного шару ПАР на основі лише адсорбційних вимірювань можуть бути зроблені, виходячи з розрахунку площі, що припадає на молекулу в області адсорбційного плато або в точці перегину ізотерми адсорбції. Розрахунок проводили за формулою [5]:

$$\omega_{\text{експ}} = \frac{S_a}{a_{\text{ККМ}} N_A}, \quad (1)$$

де  $S_a$  – питома поверхня сорбенту;  $a_{\text{ККМ}}$  – величина адсорбції в області ККМ;  $N_A$  – число Авогадро.

В таблиці наведено дані про площі, які екранують молекули нейонних ПАР на поверхні ГС в області ККМ ( $\omega_{\text{експ}}$ ) та розрахункові значення  $\omega_p$ . Найбільш ймовірною причиною зміни "посадкової" площі молекул напівколоїдних ПАР і навіть тієї самої речовини на сорбентах однієї хімічної природи, очевидно, є їхня асоціація в адсорбційному шарі, що залежить від багатьох факторів: величини ККМ ПАР, ступеня гідрофобності сорбенту, наявності електролітів у розчині й т.д. Ці фактори впливають на енергію взаємодії адсорбат – адсорбент і чим вища ця величина, тим більша буде ступінь концентрування ПАР в адсорбційній фазі й менша площа, що припадає на молекулу в щільному шарі. Концентрування ПАР в приповерхневому шарі адсорбенту зумовлено проявом гідрофобної й адсорбційної взаємодії між дифільними молекулами міцелоутворюючих ПАР. Молекули зближуються до деякої критичної відстані, при якій настає їхня агрегація на поверхні раніше, ніж в об'ємі розчину. Розглянемо на прикладі адсорбції нейонних ПАР на графітованій сажі, як впливає зміна стандартної вільної мольної енергії адсорбції, що призводить до різного ступеня концентрування ПАР в приповерхньому шарі, на зміну "посадкової" площі молекул ПАР в адсорбційному шарі, утвореному в області ККМ.

**Таблиця.**

#### Характеристики адсорбції тритонів на графітованій сажі

ПАР	$\omega_{\text{експ}}, \text{ нм}^2$	$\omega_p, \text{ нм}^2$	$-\Delta G_a^0, \text{ кДж/моль}$	$\alpha$	$t_1, \text{ нм}$	$t_2, \text{ нм}$
ТХ – 45	0,60	1,63	30,6	88	0,52	1,64
ТХ – 100	0,61	2,14	27,6	88	0,51	1,63
ТХ – 305	2,18	4,78	25,5	66	4,56	0,83

Величини стандартного зменшення мольної вільної енергії адсорбції ПАР  $\Delta G_a^0$  розраховували за формулою [5]:

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln K_a, \quad (2)$$

де  $K_a$  – константа адсорбційної рівноваги,  $T$  – абсолютна температура  $^\circ\text{К}$ ;  $R$  – універсальна газова стала.



Одержані результати  $\Delta G^0_a$  показують, що чим вища енергія взаємодії адсорбат – адсорбент, тим менше співвідношення площі, екранованої молекулою ПАР в адсорбційному шарі  $\omega_{ексн}$ , до ван-дер-ваальсовської площі молекули  $\omega_p$ , тобто вища ступінь асоціації ПАР, зумовлена концентруванням молекул у приповерхневому шарі. Додаткову інформацію про асоціацію ПАР в адсорбційній фазі можна одержати на основі відомостей про середньостатистичну товщину адсорбційного шару ПАР. Середньостатистична товщина адсорбційного шару ПАР може бути визначена аналогічно тому, як оцінюється товщина адсорбційного шару де-Буром в  $t$ -методі [5]. Якщо адсорбція ПАР обмежена лише моношаром, то при відносній рівноважній концентрації  $C_p/C_{ккм}=1$  його середньостатистична товщина повинна дорівнювати середній товщині молекули ПАР, яка орієнтована паралельно поверхні розділу фаз із урахуванням можливого відхилення полярної групи вглиб розчину. Деякі дані показують, що площі, які екрануються молекулами нейонних ПАР на поверхні графіту ( $\omega_{ексн}$ ), значно більші, ніж площі, які займають молекули на міжфазній поверхні розчин-повітря та менші, ніж площа молекули, горизонтально орієнтованої обома своїми частинами (алкільною й оксиетильною) щодо поверхні розділу фаз ( $\omega_p$ ) [6]. При цьому величина  $\omega_{ексн}$  експоненціально збільшується з ростом числа оксиетильних груп.

Одна із причин такого явища може полягати в тому, що різні енергетичні характеристики адсорбованості алкільних та оксиетильних ланцюгів приводять до витіснення оксиетильних ланцюгів з поверхні сорбенту алкільними радикалами внаслідок рухливості ефірного зв'язку між ними [4-6]. Якщо знехтувати іншими взаємодіями в адсорбційному шарі, то можна визначити умовний кут відхилення оксиетильного ланцюга від поверхні розділу фаз за умови мономолекулярного покриття поверхні. У цьому випадку середньостатистична товщина  $t_2$  адсорбційного шару в області ККМ повинна відповідати середній товщині молекули  $t_1$ , розрахованої за моделями Стюарта-Бриггеба з врахуванням кута відхилення оксиетильного ланцюга [4-6].

З величин адсорбції при  $C_p = \text{ККМ}$  були розраховані площі, що екрануються однією молекулою ПАР в адсорбційному шарі. Різниця величин  $\omega_{ексн}$  і площі, що займає в адсорбційному шарі в області ККМ алкільний радикал ( $\omega_{ал}$ ), є площею, яку займає на поверхні розділу фаз поліоксиетиленовий ланцюг ( $\omega_{ое}$ ). Ця площа дорівнює площі проекції ван-дер-ваальсових розмірів поліоксиетиленової групи адсорбованої молекули, що відхилена від поверхні розділу фаз на кут  $\alpha$ . Звідси:

$$\cos \alpha = \frac{\omega_{ексн} - \omega_{ал}}{\omega_{ое}} \quad (3)$$

Однак причиною розбіжності "посадкової" площі молекули нейонної ПАР, визначеної з експериментальних даних, від розрахункової величини, що відповідає горизонтально орієнтованій молекулі, може бути також і асоціація в приповерхневому шарі, що залежить від ступеня концентрування в приповерхневому шарі, тобто від  $\Delta G^0_a$ . Таким чином, зіставлення середньостатистичної товщини адсорбційного шару, яка визначена з



експериментальних даних і за моделями Стюарта - Бріглеба, може дати інформацію про взаємодію молекул нейонних ПАР в адсорбційному шарі.

При визначенні середньої товщини молекули за моделями молекул розрахунок проводили з урахуванням пропорційного внеску в товщину молекули різних її частин (алкільного радикала, відхиленого оксиетильного ланцюга, бензольного кільця). Середню товщину оксиетильного ланцюга визначали за співвідношенням:

$$t' = \frac{1}{2}(l \sin \alpha + d), \quad (4)$$

де  $l$  - довжина відхиленого в глиб розчину оксиетильного ланцюга;  $d$  - ван-дерваальсова товщина оксиетильного ланцюга.

Як свідчать отримані дані, зміна стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції  $-ΔG_a^0$  найвища у ТХ-45, що виражається у величинах адсорбції та експериментальних "посадкових" площадок молекул ПАР в області ККМ (табл.1). Значення  $\omega_{ексн}$  набагато менше площі, займаної горизонтально орієнтованими молекулами ПАВ і більше площі вертикально розташованих молекул ( $0,32 \text{ нм}^2$ ). Розбіжність величини  $\omega_{ексн}$  і  $\omega_p$  можна пояснити або відхиленням оксиетильного ланцюга в глиб розчину, або проявом асоціативних взаємодій в адсорбційному шарі. Якщо має місце перше припущення, тоді середня товщина адсорбційного шару, розрахована по моделі з урахуванням відхилення оксиетильного ланцюга, повинна була б дорівнювати середньостатистичній товщині адсорбційного шару, визначеної з експериментальних даних по залежності  $t$  від ступеня заповнення адсорбційного шару  $\theta$ .

Як видно із наведених у таблиці даних, для тритону Х-45 середньостатистична товщина адсорбційного шару  $t_2$  в обох системах набагато більше середньої товщини адсорбційного шару  $t_1$ . Молекули цієї ПАР, як і слід було сподіватися, найбільшою мірою асоційовані. Ймовірно, асоціативні взаємодії проявляються й у випадку адсорбції тритону Х-100 на графітованій сажі, тому що  $t_2 \gg t_1$ . На товщину адсорбційного шару, очевидно, впливає відхилення оксиетильного ланцюга, оскільки  $t_2 \approx t_1$ . Вони змінюються антибатно:  $t_1$  збільшується з ростом ступеня оксиетилування ПАР,  $t_2$  - зменшується. Зменшення значення  $t_2$  у межах досліджуваного ряду ПАВ вказує на зниження асоціативних взаємодій в адсорбційному шарі зі збільшенням ступеня оксиетилування ПАР. Асоціації в цьому випадку, ймовірно, перешкоджає наявність гідратованих оксиетильних груп, підвищення вмісту яких у молекулі тритона Х-305 приводить до того, що структура адсорбційного шару наближається до мономолекулярної.

Таким чином, як свідчать отримані результати, при адсорбції ПАР з водних розчинів на непористому вуглецевому адсорбенті при рівноважних концентраціях, що не перевищують ККМ, адсорбційний шар може бути мономолекулярним або утвореним із асоціатів більшої товщини, ніж моношар, залежно від енергії взаємодії адсорбат-адсорбент, ступеня гідрофобності молекули ПАР і хімічної природи адсорбенту.



## Література

1. Zhang Rui. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. / Rui Zhang, P. Somasundaran // *Advances in Colloid and Interface Science.*– 2006. – V.126.– P. 213-229. DOI: 10.1016/j.cis.2006.07.004.
2. Gupta S. Adsorption of Surfactants on Carbon Black-Water Interface / S. Gupta, S. Bhagwat. // *Journal of Dispersion Science and Technology.*– 2005. – V.26.– P. 111–120. DOI: 10.1081/DIS-200042721.
3. Tiber F. Adsorption and surface-induced self-assembly of surfactants at the solid-aqueous interface. / F. Tiber , J. Brinck, L. Grant. // *Current Opinion in Colloid & Interface Science.*– 2000. – V.4.– P. 411-419. DOI: 10.1016/S1359-0294(00)00016-9.
4. Chang Z. The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review. / Z. Chang, X. Chen, Y. Peng // *Minerals Engineering.*– 2018. – V.121.– P. 66-76. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.03.002.
5. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды. / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. – Ленинград.: Химия. – 1990. – 254 с.
6. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел /Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. – М.: Мир. – 1986. – 488 с.

**References:**

1. Zhang R. & Somasundaran P. (2006). Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 126: 213-229. DOI: 10.1016/j.cis.2006.07.004.
2. Gupta S. & Bhagwat S. (2005). Adsorption of surfactants on Carbon Black-Water Interface. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26: 111–120. DOI: 10.1081/DIS-200042721.
3. Tiber F., Brinck J., Grant L. (2000). Adsorption and surface-induced self-assembly of surfactants at the solid-aqueous interface. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4: 411-419. DOI: 10.1016/S1359-0294(00)00016-9.
4. Chang Z., Chen X., Peng Y. (2018). The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review. *Minerals Engineering*, 121: 66-76. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.03.002.
5. Koganovskiy A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. (1990). *Adsorbtsiya organicheskikh veschestv iz vodi* [Adsorption of organic compounds from water]. Leningrad: Khimiya. (in Russian).
6. Parfit G & Rochester K. (1986). *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverhnosti tverdyh tel* [Adsorption from solution at the surface of solids]. Moscow: Mir. (in Russian).

**Abstract.** *The relationship between associative and adsorption interactions during adsorption of non-ionic surfactants of oxyethylated octylphenols type (Tritons X-45, X-100, X-305) at the hydrophobic non-porous carbon sorbent such as graphitized carbon black is investigated. It has been shown that at surfactant concentration, which do not exceeding the critical micelle formation concentration (CMC), the adsorption layer of surfactant at the surface of non-porous carbon sorbent can be monomolecular or formed from associates of larger thickness than the monolayer, depending on the interaction energy between adsorbate-adsorbent and the degree of hydrophobicity of the surfactant molecule.*

**Keywords:** *adsorption, association, micelle formation, surfactant, graphitized carbon black.*