

THERMODYNAMIC ASPECTS OF SURFACTANS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ADSORPTION

ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ ВИЛУЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АДСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ

Kochkodan O.D./Кочкодан О.Д.

s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.
ORCID:0000-0003-1184-0286

Boiko R.S./Бойко Р.С.

ORCID:0000-0001-7017-8793
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. В представленій роботі досліджено особливості впливу температури на адсорбцію нейонних поверхнево-активних речовин (ПАР) типу оксиетильованих октилфенолів на графітованій сажі. Встановлено, що вплив температури на адсорбцію нейонних ПАР непористими вуглецевими сорбентами залежить від концентрації водного розчину і ступеня оксиетильовання ПАР. На основі аналізу термодинамічних характеристик адсорбції визначена специфіка адсорбційної поведінки нейонних ПАР, зумовлена асоціацією в адсорбційному шарі.

Ключові слова: адсорбція, поверхнево-активна речовина, термодинамічні характеристики, вуглецевий сорбент.

Широке практичне застосування поверхнево-активних речовин (ПАР) зумовлює попадання їх в навколишнє середовище, проблема забруднення якого є актуальною як для нашої країни, так і для людства в цілому. Потрапляючи у воду чи ґрунт, ці речовини дуже повільно розкладаються з часом, сорбуються на поверхні природних колоїдних систем, перешкоджають процесам біологічного окиснення і порушують тим самим екологічну рівновагу. Адсорбція є одним з основних способів видалення ПАР з води [1,2], однак багато особливостей адсорбції поверхнево-активних речовин гідрофобними вуглецевими сорбентами досліджено недостатньо [3-5].

Метою роботи було дослідити термодинамічні аспекти адсорбції нейонних ПАР на поверхні вуглецевого сорбенту непорової структури.

В якості нейонних ПАР використали оксиетильовані октилфеноли зі ступенем оксиетильовання $n = 5, 9-10$ і 30 : тритони X-45, X-100 і X-305 загальної формули $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_n$, кваліфікація «ч.д.а.». Як непористий вуглецевий сорбент використали графітовану сажу, питома поверхня якої,

визначена по адсорбції аргону методом БЕТ, склала 105 м²/г. Для одержання ізотерм адсорбції розчини, що містили різні вихідні концентрації ПАР, струшували з постійними наважками сорбентів. Після досягнення адсорбційної рівноваги розчини відділяли від адсорбенту. Значення рівноважних концентрацій визначали спектрофотометричним методом при $\lambda = 274$ нм. Похибка вимірювань не перевищила 1%.

Термостатування проводили в термостаті ІТЖ-0-03, похибка стабілізації температури в сталому режимі перебувала в межах $\pm 0,1$ °С.

Величину питомої адсорбції розраховували за співвідношенням:

$$a = \frac{C_0 - C_p}{m} V, \quad (1)$$

де a - величина адсорбції, моль/кг; V - об'єм розчину, з якого визначали величину адсорбції, дм³; m - наважка сорбента, кг; C_0 і C_p - вихідна і рівноважна концентрація розчину органічної речовини, моль/дм³.

Ізотерми адсорбції тритонів на графітованій сажі при різних температурах представлені на рис. 1-3.

Виходячи з адсорбційних вимірів, проведених при різних температурах, були розраховані термодинамічні характеристики адсорбції за відомими співвідношеннями [6]:

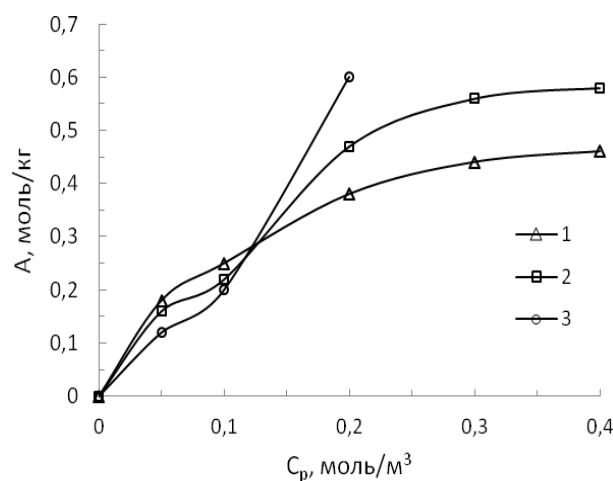


Рис.1. Ізотерми адсорбції ТХ-45 на графітованій сажі при різних температурах, °С: 20 (1); 30 (2) та 45 (3)

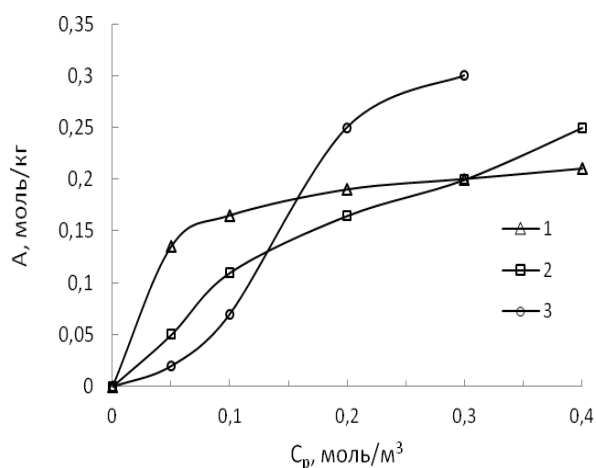


Рис.2. Ізотерми адсорбції TX-100 на графітованій сажі при різних температурах, °С: 20 (1); 30 (2) та 45 (3)

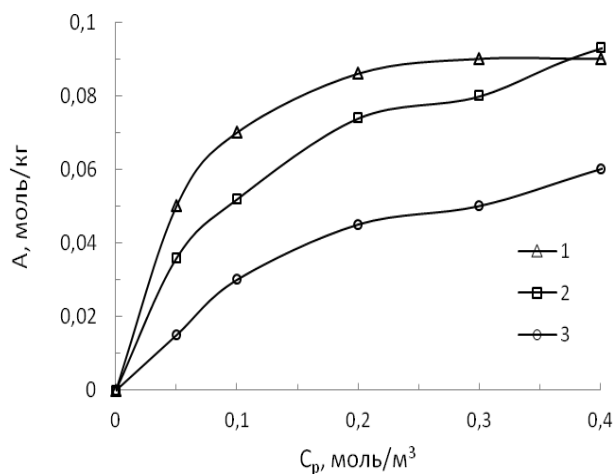


Рис.3. Ізотерми адсорбції TX-305 на графітованій сажі при різних температурах, °С: 20 (1); 30 (2) та 45 (3)

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

$$\Delta H_a^0 = -RT^2 \left(\frac{d \ln K}{dT} \right), \quad (3)$$

$$\Delta S_a^0 = \frac{\Delta H_a^0 - \Delta G_a^0}{T}, \quad (4)$$

де ΔH_a^0 і ΔS_a^0 - інтегральні ентальпія і ентропія адсорбції; ΔG_a^0 - диференційна вільна мольна енергія адсорбції; K - константа адсорбційної рівноваги; T - абсолютна температура, K ; R - універсальна газова стала.

Результати розрахунків наведено в табл. 4.

Характеристики адсорбції нейонних ПАР на графітованій сажі

ПАР	t, °C	ω_p , нм ²	$\omega_{\text{експ}}$, нм ²	$-\Delta G_a^0$, кДж/моль	$-\Delta H_a^0$, кДж/моль	ΔS_a^0 , кДж/моль
ТХ-45	20	1.63	0.73	29.5	46.0	56
	30		0.74	27.6		59
	45		0.88	27.0		58
ТХ-100	20	2.14	1.02	27.3	44.5	60
	30		1.22	24.5		68
	45		1.27	23.9		63
ТХ-305	20	4.78	2.39	24.3	36.8	42
	30		2.77	24.7		39
	45		6.96	21.6		46

Як видно з рис. 1-3, залежність адсорбції від температури складна. Насамперед слід зазначити:

- 1) різний вплив температури на адсорбцію при різних рівноважних концентраціях водних розчинів ПАР;
- 2) вплив ступеня оксиетилування нейонних ПАР та структури сорбенту на температурну залежність адсорбції.

Так, для всіх тритонів при адсорбції на графітованій сажі зі збільшенням рівноважної концентрації розчину C_p величина адсорбції спочатку спадає при підвищенні температури, потім - збільшується. І чим більше поліоксиетильних груп містить молекула тритону, тим більший інтервал "переходу" до протилежної температурної залежності. При адсорбції ТХ-305, що містить найбільше число оксиетильних груп у досліджуваному гомологічному ряду нейонних ПАР, чітко простежується зменшення адсорбції зі збільшенням температури при низьких ступенях заповнення поверхні.

В загальному випадку отримані закономірності є наслідком накладання двох факторів: екзотермічності адсорбції і зміни хімічного потенціалу розчину зі зміною розчинності компоненту, що адсорбується. При низькому ступені заповнення поверхні відіграють роль насамперед взаємодії адсорбат-адсорбент. Як показують розрахунки (табл.), вільна енергія цієї взаємодії ΔG_a^0 зменшується за абсолютним значенням зі збільшенням температури для всіх досліджуваних ПАР. Відповідно збільшується площа $\omega_{\text{експ}}$, яка екранується

молекулою нейонної ПАР на поверхні сорбенту в області ККМ і розрахована, виходячи із припущення утворення моношару. Однак $\omega_{експ}$ для кожної окремої системи тритон - графітована сажа приблизно в 2 рази менша ван-дер-ваальсової площі ω_p , займаної молекулою ПАР при паралельній орієнтації щодо поверхні розділу фаз.

Результати показали (табл.), що адсорбція тритонів на графітованій сажі супроводжується негативною інтегральною ентальпією адсорбції ΔH^0_a , що обумовлено зміною хімічного потенціалу розчину внаслідок зміни розчинності ПАР. З підвищенням температури гідратація полярних груп зменшується, внаслідок чого зменшується до деякої міри гідрофільність молекул ПАР, тому спорідненість їх до гідрофобної поверхні підвищується. Якщо порівняти форму ізотерми адсорбції, наприклад, для тритону X-305 при трьох температурах, то видно, що при 20°C ізотерма виходить на насичення в області ККМ, а при підвищених температурах насичення не спостерігається в цій області. І чим вища температура, тим помітніший такий ефект.

Різке збільшення адсорбції ТХ-45 при 45 °С на сажі, ймовірно, пов'язане з поділом фаз, що почався поблизу критичної температури змішання (T_k) розчину. У літературі відсутні дані по T_k для ТХ-45, однак, виходячи з того, що для ТХ-305 $T_k = 100$ °С, для ТХ-100 $T_k = 65$ °С [7], можна припустити, що для тритону X-45 T_k знаходиться в межах 50 °С. Як відомо, нуклеація поблизу гідрофобної поверхні починається раніше, ніж в об'ємі розчину [8]. Початку поверхневого осадження тритону X-45 сприяє, завдяки невеликій оксиетильній довжині ланцюга, посилення міжмолекулярного притягання.

Зміна ентропії з ростом величини адсорбції зумовлена накладанням декількох факторів: зменшенням рухливості адсорбованих молекул ПАР і збільшенням рухливості молекул води як внаслідок руйнування структури води навколо адсорбованих молекул ПАР, так і внаслідок витиснення молекул води з поверхневого шару в результаті адсорбції. Ймовірно, зменшення ентропії характеризує процес асоціації в адсорбційному шарі, що відбувається до настання міцелотворення в розчині. Частка асоційованих на поверхні сорбенту

молекул ПАР збільшується, зменшення їхньої рухливості не компенсується руйнуванням структури води в розчині, внаслідок чого зменшується ентропія.

Таким чином, встановлено, що вплив температури на адсорбцію ПАР на вуглецевих сорбентах залежить від рівноважної концентрації водного розчину міцелоутворюючих ПАР і ступеня оксиетилювання нейонних ПАР. При концентраціях, нижчих за ККМ, адсорбція тритонів на графітованій сажі з підвищенням температури зменшується, а при концентраціях вище ККМ - збільшується. Чим більше поліоксиетиленових груп містить молекула ПАР, тим більший інтервал "переходу" до протилежної температурної залежності. Одержані закономірності є наслідком накладання двох факторів: екзотермічності адсорбції та зміни хімічного потенціалу розчину зі зміною розчинності компоненту, який адсорбується.

Література

1. 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](https://doi.org/10.1081/DIS-200042721).

2. Wernert V. Adsorption of styrene sulfonate from aqueous solutions onto carbon fibers and mesoporous carbon. V.Wernert & R. Denoyel // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – V.222 – P. 247-255.

DOI: [10.1016/j.micromeso.2015.10.029](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.029)

3. Kochkodan O. Mixed adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and triton X-100 surfactants on carbon black. O. Kochkodan, N. Antraptseva, V. Kochkodan / *Materials Science Forum*. –2018. – V.936 – P. 247-255.

DOI: [10.4028/www.scientific.net/msf.936.8](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.936.8)

4. Antonyuk, N.G. Investigation of possibility of using new sorbent for water treatment / N.G. Antonyuk, T.V Karmazina,, N.A. Klimenko and other // *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. – 1997. – 19 (6) – P. 617-622

5. Kochkodan O.D. Application of Poliani's potential theory to describe the adsorption of nonionic surfactants, such as oxyethylated octyl phenols / O.D.

Kochkodan, N.A. Klimenko, T.V. Karmazina // Journal of Water Chemistry and Technology. – 1999. – 21 (8) – P. 1-4.

6. 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](https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.004).

7. Adamson, A.W., Gast, A.P. "Physical Chemistry of Surfaces", sixth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.

8. Goncharuk V.V. Effect of adsorptive treatment on the molecular-dynamic state of water./V.V. Goncharuk, T.V. Karmazina, V.I. Slisenko and oth. //Journal of Water Chemistry and Technology. – 2005. – V. 27 (6). – P. 8-12.

References:

1. 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](https://doi.org/10.1081/DIS-200042721).

2. Wernert, V. & Denoyel, R. (2016). Adsorption of styrene sulfonate from aqueous solutions onto carbon fibers and mesoporous carbon. Microporous and Mesoporous Materials, 222, 247-255.

DOI: [10.1016/j.micromeso.2015.10.029](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.029)

3. Kochkodan O., Antraptseva N., Kochkodan V. (2018). Mixed adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and triton X-100 surfactants on carbon black. *Materials Science Forum*, 936, 8-13.

DOI: [10.4028/www.scientific.net/msf.936.8](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.936.8)

4. Antonyuk N.G., Karmazina T.V., Klimenko N.A. and other. (1997). Investigation of possibility of using new sorbent for water treatment. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 19: 617-622.

5. Kochkodan O.D., Klimenko N.A., Karmazina T.V. (1999). Application of Poliani's potential theory to describe the adsorption of nonionic surfactants, such as oxyethylated octyl phenols. Journal of Water Chemistry and Technology, 21: 1-4.

6. 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](https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.004).

7. Adamson A.W., Gast A.P. "Physical Chemistry of Surfaces", sixth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.

8. Goncharuk V.V. Karmazina T.V., Slisenko V.I., and oth. (2006). Effect of adsorptive treatment on the molecular-dynamic state of water. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 27: 8-12.

Abstract. *In the presented study, the peculiarities of the effect of temperature on the adsorption of nonionic oxyethylated octylphenols surfactants at graphitized carbon black have been investigated. It was found that the influence of temperature on the adsorption of the nonionic surfactants at nonporous carbonaceous sorbents depends on the concentration of the aqueous solution and the degree of oxyethylation of the surfactant. Based on the analysis of the thermodynamic characteristics of adsorption, the specificity of the adsorption behavior of the nonionic surfactants, which is determined by the association in the adsorption layer, has been determined.*

Keywords: *adsorption, surfactant, thermodynamic characteristics, carbon sorbent.*