

Adsorbția complexelor surfactant neionic-colorant acid la interfața bumbac/apă

ELENA IRINA MOATER ^{*1}, MIHAELA OLTEANU², CRISTIANA RĂDULESCU¹,

¹Universitatea Valahia Târgoviște, Facultatea de Științe, Departamentul de Chimie, Bdul. Unirii, Nr. 18-20, Târgoviște, România

²Universitatea București, Departamentul de Chimie - Fizică Bdul. Regina Elisabeta, Nr. 4-12, Bucharest, România

The study of the surfactant-dye joint systems adsorption on cellulose materials is very important because the surfactant-dye complexes can arrive in surface waters and the surfactants can be accumulated in soil by adsorption and can influence the normal development of the plants and the vivid organisms. It was demonstrated that the adsorption on cotton/water interface of some anionic surfactant (APG)-acid dye joint aqueous solutions with the reactive system represented by the izothiocyane group, is described by many rival processes. In the first stage of adsorption, surfactant-dye complexes with a little association degree type DS_n ($n=1-3$) are adsorbed, but, at surfactant micelle concentrations in aqueous solution, there are two rival processes, the formation of joint micelles with big association degree ($DS_n, n=10-50$) in competition with the surfactant simple micelles adsorption on cotton/water interface. It was observed the existence of a clear difference between the adsorbent system in the case of monomer surfactant and the adsorbent system when it is present the dye in solution, from the calculation of occupied surfaces with surfactant molecules on cotton/water interface. The type of interaction and the organization mode of surfactant-dye complexes on cotton/water interface through the modulation of original dates with classical and recent equations of adsorption isotherms were established (Fowler-Guggenheim, Zhu-Gu).

Key word: adsorption; complex surfactant-dye; alkylpolyglucosides; acid dyes, cotton

Adsorbția surfactanților neionici și a sistemelor mixte surfactant-colorant, pe suprafețe solide are o mare importanță în multe aplicații practice: detergență [1], stabilizarea dispersiilor solide [2]; separarea amestecurilor de minerale prin flotajie [3]. Larga utilizare a surfactanților neionici la formularea detergenților de spălare a fibrelor, face ca acestea să aibă o influență asupra păstrării unui mediu nepoluat [4].

Coloranții sunt substanțe chimice organice care sunt întâlnite practic în toate domeniile de activitate ale zilelor noastre iar eliminarea acestora din soluțiile apoase este o problema importantă, atât din punct de vedere tehnic cât și din punct de vedere economic.

Sistemele mixte bioactive, surfactant-colorant, pot ajunge în apele de suprafață, iar prin concentrarea surfactanților se pot acumula în sol și pot influența dezvoltarea normală a plantelor și organismelor vii [5].

Scopul lucrării este de a furniza o imagine clară privind adsorbția soluțiilor apoase mixte surfactant neionic (de tipul alchilpoliglucozidelor) – colorant acid, cu sistemul reactiv reprezentat de gruparea izotiocian, la interfața bumbac/apă.

Partea experimentală

Materiale și metode

S-a lucrat cu un surfactant neionic din clasa alchilpoliglucozidelor, cu lanț alchilic cuprins între 8-16 atomi de carbon (abreviat $C_{8/14}$ -APG), produs al firmei Henkel-Cospha-Europa (cu 51-53% substanță activă, pH = 11,5-12,5 și o vâscozitate, la 20°C, de 10 mP).

Surfactanții aleși pentru formularea detergenților de spălare a fibrelor naturale și textile trebuie să îndeplinească o serie de condiții: proprietăți superficiale excelente (capacitate de a reduce tensiunea superficială a apei și a celei interfaciale în urma adsorbției), să aibă o stabilitate

chimică bună în baia de spălare, să fie compatibili cu alți surfactanți și materiale auxiliare, să fie cât mai imuni la duritatea apei, să fie eficienți la concentrații mici și să aibă puncte de ceață ridicate.

Surfactantul neionic folosit în studiu este obținut din surse vegetale, cu acțiune „soft” asupra fibrelor de lână și bumbac.

Pentru studiu s-a folosit un colorant acid (abreviat C_{II}) derivat al acidului 3H-aza-1-oxa-2H-tioxo-5,8-fenalen-sulfonic [6], cu sistemul reactiv reprezentat de gruparea izotiocian. Formula chimică a colorantului este:

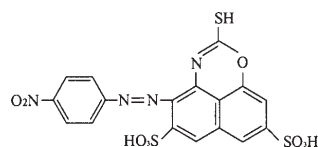


Fig. 1. Colorant acid - C_{II}

Colorantul acid C_{II} a fost purificat prin recristalizare din alcool (metilic sau etilic), caracterizat prin spectre IR, UV-VIS, ¹H-RMN, analiză elementară, puncte de topire. Colorantul a fost ales ținând cont de proprietățile tinctoriale ale acestuia, față de fibre de natură proteică [7].

Datele de adsorbție au fost determinate prin metoda tensiunii superficiale și metoda spectrofotometrică UV-VIS. Metoda de determinare a tensiunii superficiale a fost metoda Wilhelmy folosindu-se o plăcuță de platină standardizată de tip Kruss USA. Măsurătorile UV-VIS au fost realizate cu spectrofotometrul SECOMAM S750 și spectrofotometrul UNICAM-HELIOS-α, cuplate „on-line” la calculatoare.

Rezultate și discuții

Adsorbția surfactanților neionici (de tipul alchilpoliglucozidelor) la interfața bumbac/apă a

* email: irinamoater@hotmail.com

Tabelul 1
VALORILE γ (mN/m) PENTRU SOLUȚIILE APOASE $C_{8/14}$ APG- C_{II} și $C_{8/14}$ APG- C_{II} -BUMBAC
(VALORILE CALCULATE FAȚĂ DE $\gamma_{C_{8/14}APG}$ ÎN APA LA 20°C)

$C_{8/14}APG$ mol/L	γ [mN/m] $C_{8/14}APG$ - C_{II} ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/L)	γ [mN/m] $C_{8/14}APG$ - C_{II} ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/L) -bumbac
$5,00 \cdot 10^{-3}$	30,25	30,00
$2,50 \cdot 10^{-3}$	30,25	31,03
$1,25 \cdot 10^{-3}$	30,25	45,25
$1,00 \cdot 10^{-3}$	30,30	48,00
$6,25 \cdot 10^{-4}$	30,46	54,76
$3,12 \cdot 10^{-4}$	30,83	55,62
$2,50 \cdot 10^{-4}$	31,11	55,90
$1,25 \cdot 10^{-4}$	35,38	59,05

demonstrat că la concentrații submicelare de surfactant în soluție, din punct de vedere energetic, se preferă formarea micelilor în soluție în competiție cu adsorbția surfactantului la interfața bumbac/apă. La concentrații micelare de surfactant în soluție, adsorbția crește datorită interacțiilor hidrofobe puternice dintre lanțurile hidrocarbonate ale moleculelor adsorbite la interfață și lanțurile hidrocarbonate ale moleculelor din soluție și conduce la formarea unor agregate superficiale [8].

În lucrarea prezentă s-a analizat adsorbția la interfața bumbac/apă a soluțiilor apoase mixte C_{18} APG - colorant C_{II} , prin metoda tensiometrică și metoda spectrofotometrică UV-VIS.

Din izotermele tensiunii superficiale pentru soluții apoase de alchilpoliglucozide și soluții mixte alchilpoliglucozidă -colorant acid (C_{II}), printr-o model cantitativ s-a calculat numărul de molecule de surfactant legate de o moleculă de colorant. S-a demonstrat formarea unor complexe și surfactant-colorant în rapoarte moleculare diferite în domeniul micelar față de domeniul submicelar de concentrații ale surfactantului [9].

S-au efectuat măsurători ale tensiunii superficiale pentru soluții apoase mixte de surfactant C_{18} APG - colorant C_{II} după adsorbția pe bumbac. Concentrațiile de surfactant s-au încadrat în intervalul $[1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}]$ iar concentrația colorantului s-a păstrat constantă $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ sau $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Valorile γ (mN/m) pentru soluțiile apoase mixte $C_{8/14}$ APG- C_{II} și $C_{8/14}$ APG- C_{II} -bumbac (valorile calculate față de $\gamma_{C_{8/14}APG}$ în apa la 20°C) sunt prezentate în tabelul 1.

Prin compararea izotermei de adsorbție la interfața bumbac/apă a surfactantului $C_{8/14}$ APG (fig. 3.1), cu izoterma de adsorbție a soluțiilor apoase mixte $C_{8/14}$ APG- C_{II} ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) (fig. 3.2) se observă o diferență clară între sistemul adsorbit în cazul surfactantului și sistemul adsorbit atunci când este prezent și colorantul.

Pentru o analiză mai amănunțită a modului de adsorbție care are loc pe suprafața bumbacului am calculat suprafețele specifice moleculare (A^*) ocupate de surfactantul neionic $C_{8/14}$ APG și suprafețele ocupate de complexii $C_{8/14}$ APG- C_{II} la nivelul palierelor (tabelul 2). Suprafața specifică a bumbacului este $S_{sp} = 31,71 \text{ m}^2/\text{g}$ iar suprafețele specifice moleculare (A^*) au fost calculate cu ecuația:

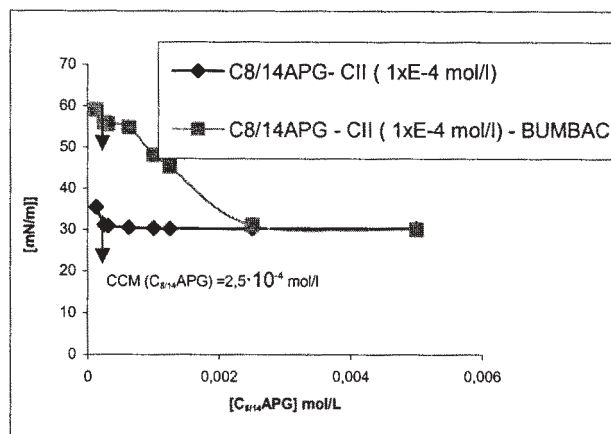


Fig. 2. Variația tensiunii superficiale cu concentrația de surfactant pentru soluțiile apoase mixte $C_{8/14}$ APG- C_{II} ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) și $C_{8/14}$ APG- C_{II} ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) la interfața bumbac/apă la 20°C

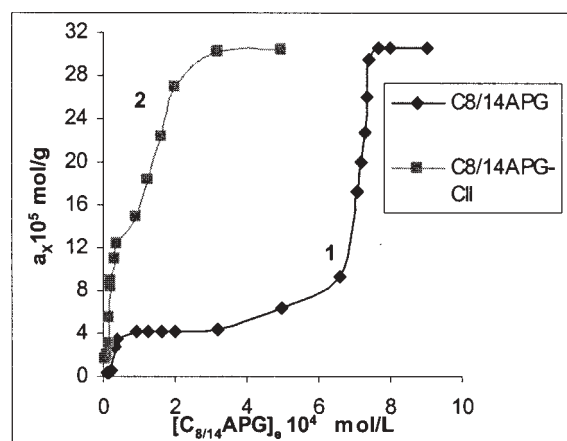


Fig. 3. Izotermele de adsorbție la interfața bumbac/apă: 1. soluții apoase $C_{8/14}$ APG 2. soluțiile apoase mixte $C_{8/14}$ APG- C_{II} ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$)

$$A^* = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{\max}} \quad (\text{nm}^2/\text{molecula}) \quad (1)$$

unde:

N_A - numărul lui Avogadro,
 $\Gamma_{\max}$ - cantitatea maximă adsorbită la interfața solid/lichid.

Tabelul 2
SUPRAFEȚELE OCUPATE DE MOLECULELE DE C_{8/14}APG ^aI COMPLEXII C_{8/14}APG-C_{II}
PE FIBRA DE BUMBAC

Sistemul studiat		a · 10 ⁵ mol /g	Γ · 10 ⁶ moli/m ²	Na · a · 10 ⁵ Molecule/g	$\frac{\Gamma}{A}$ nm ² /molecula
C _{8/14} APG	palier I	4,26	1,343	25,65 · 10 ¹⁸	1,230
	palier II	30,60	9,440	184,30 · 10 ¹⁸	0,172
C _{8/14} APG-C _{II}	palier I	12,81	4,000	77,0 · 10 ¹⁸	0,415
	palier II	30,40	9,580	183,09 · 10 ¹⁸	0,173

Din calculul suprafețelor ocupate de molecule la interfață reiese că în cazul soluțiilor apoase mixte,

C_{8/14}APG-C_{II} se formează complexii DS_n (n=1-3) care ocupă o suprafață specifică moleculară mai mică.

Pentru a interpreta tipul de interacție și modul de organizare al surfactanților neionici în prezența coloranților acizi cu sistemul reactiv reprezentat de gruparea izotiocian, în diferite stadii de adsorbție, au fost verificate o serie de modele și ecuații caracteristice adsorbției surfactanților pe suprafețe solide.

Modelul *Fowler-Guggenheim* model ce explică interacțiile laterale dintre moleculele adsorbite pe suprafața solidă.

Ecuația de adsorbție care stă la baza acestui model este:

$$-\log\left(c\left(\frac{\Gamma_m}{\Gamma} - 1\right)\right) = \log K - \frac{2 \cdot \omega}{2,303} \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \quad (2)$$

unde:

Γ - coeficientul de adsorbție corespunzător concentrației de echilibru "c";

Γ^m - coeficientul maxim de adsorbție;

K^m - constantă ce caracterizează interacția dintre moleculele adsorbite și suprafața solidă;

ω - parametru de interacție dintre moleculele adsorbite.

Pe baza ecuației Fowler-Guggenheim am obținut valorile energiilor de adsorbție ΔG_{ads} și de interacție ΔG_{int} (tabelul 3) pentru sistemele mixte C_{8/14}APG-C_{II} la interfața bumbac/apă.

Rezultatele obținute din prelucrarea datelor cu modelul Fowler-Guggenheim arată clar o adsorbție a complexilor mici DS_n surfactant neionic-colorant la interfața bumbac/apă. Din valorile energiilor de interacție reiese clar că asociatele surfactant-colorant sunt mai hidrofile.

MODELUL *Zhu-Gu*: film adsorbit cu formarea agregatului de suprafață:

Datele din izotermele de adsorbție la interfața bumbac/apă au fost modelate, punându-se accentul pe noua teorie a adsorbției, aplicată special adsorbției surfactanților la interfața solid/lichid [10]:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m \cdot K_1 \cdot c \cdot \left(\frac{1}{n^*} + K_2 \cdot c^{n^*-1}\right)}{1 + K_1 \cdot c \cdot (1 + K_2 \cdot c^{n^*-1})} \quad (3)$$

unde:

Γ - cantitatea de surfactant adsorbită la concentrația c;

Γ_m - cantitatea maximă de surfactant adsorbită la concentrație mare (ambele măsurate din experimente ale adsorbției);

K₁ - constantele de echilibru ale surfactantului monomeric adsorbit pe centrul suprafeței solide, egale cu constantele K (constanta de echilibru Langmuir) din regiunea I;

K₂ - constanta de echilibru dintre agregatul superficial și surfactantul monomeric din soluție;

n* - numărul de agregare al agregatului superficial.

Datele de adsorbție prelucrate cu modelul Zhu-Gu arată formarea unor agregate mici cu n=1-3,5 (tabelul 4).

Pentru soluțiile apoase mixte surfactant neionic-colorant acid C_{II} adsorbția la interfața bumbac/apă este descrisă de mai multe procese concurente. În primul stadiu al adsorbției se adsorb complexii surfactant-colorant cu grad mic de asociere de tip DS_n, care conduc la formarea unui monostrat complet la concentrații mai mici decât CCM-ul surfactantului singur. Suprafața ocupată de moleculele complexelor DS_n la interfață este de 0,415 nm²/moleculă (corespunde primului palier din izoterma de adsorbție, fig.3).

Formarea micelilor mixte are loc în paralel cu adsorbția micelilor obișnuite de surfactant la interfața bumbac/apă.

Pentru o confirmare a rezultatelor obținute prin metoda tensiometrică s-a aplicat și studiul spectrofotometric UV-VIS pentru adsorbția acestor sisteme mixte surfactant-colorant pe bumbac. Determinările spectrale pentru amestecuri surfactant-colorant sunt limitate de faptul că pentru soluții concentrate de colorant absorbția iese din domeniul de măsurare corect. Diluarea soluțiilor de echilibru pentru aducerea în domeniul de măsurare al absorbției poate modifica numărul de agregare sau tipul de agregat mixt care se formează în soluție.

Tabelul 3
DATELE DE ADSORBȚIE OBȚINUTE PENTRU SOLUȚIILE APOASE MIXTE C_{8/14}APG-C_{II}
LA INTERFAȚA BUMBAC/APĂ, LA 20°C, (REGIUNILE III-IV, MODELUL FOWLER-GUGGENHEIM)

Sistemul	alfa	Lnk	ω	ΔG _{ads} = -RT ln K kJ/mol	ΔG _{int} = RT ω kJ/mol	R ²
C _{8/14} APG	-1,826	-2,891	-2,103	-7,240	-5,271	0,995
C _{8/14} APG-C _{II}	-0,201	-6,497	-0,232	-16,261	-0,581	0,982

Tabelul 4
DATELE DE ADSORBȚIE PENTRU SOLUȚIILE APOASE MIXTE C_{8/14}APG-C₁₁
LA INTERFAȚA BUMBAC/APĂ, LA 20°C (MODELUL GU-ZHU).

Surfactantul	K ₁	n*	K ₂	R ²
C _{8/14} APG	25,46·10 ⁵	4,42	3,89 ·10 ¹¹	0,93
C _{8/14} APG-C ₁₁	1,095·10 ⁵	3,5	2,55·10 ⁹	0,94

Datele spectrofotometrice determinate după adsorbția soluțiilor apoase mixte C_{8/14}APG –C₁₁ [5·10⁻⁵ mol/L] la interfața bumbac/apă, arată apariția unor umeri în spectrele de adsorbție din domeniul UV. Apar maxime cu valori intermediare cuprinse în intervalul 232- 220 nm (C₁₁ are λ_{max} =235nm). Aceste deplasări ale maximelor de absorbție indică adsorbția complexelor surfactant-colorant cu grad mic de asociere de tip DS_n la interfața bumbac/apă.

Concluzii

S-a evidențiat formarea unor asociate coloidale surfactant-colorant între surfactanți neionici (APG) și coloranți acizi, cu sistemul reactiv reprezentat de gruparea izotiocianică, precum și acumularea micelilor mixte surfactant-colorant la interfața bumbac/apă.

S-a demonstrat că adsorbția la interfața bumbac/apă a unor soluții apoase mixte surfactant neionic (APG) - colorant acid C₁₁ este descrisă de mai multe procese concurente. În primul stadiu al adsorbției se adsorb complexii surfactant-colorant cu grad mic de asociere de tip DS_n, care conduc la formarea unui monostrat complet la concentrații mai mici decât CCM-ul surfactantului singur. La concentrații micelare de surfactant în soluție apoasă, au loc două procese concurente, formarea micelilor mixte în competiție cu formarea micelilor simple de surfactant și adsorbția micelilor simple de surfactant la interfața bumbac/apă. Micelile mixte de tip DS₁ (l=10-50) nu se adsorb pe bumbac.

S-au calculat suprafețele ocupate de molecule de surfactant la interfața bumbac/apă. S-a observat existența unei diferențe clare între sistemul adsorbit în cazul

surfactantului monomeric și sistemul adsorbit atunci când este prezent și colorantul în soluție.

S-a stabilit tipul de interacțiune și modul de organizare al surfactanților neionici și al unor sisteme mixte bioactive, la interfața bumbac/apă prin modelarea datelor originale cu ecuații clasice și recente ale izotermelor de adsorbție (modelele Langmuir, Fowler- Guggenheim, Zhu-Gu).

Studiul sistemelor mixte surfactant-colorant este foarte important, fiind că complexii formați pot ajunge în apele de suprafață și se pot acumula în sol, având un impact negativ asupra mediului.

Bibliografie

- 1.GUM M.L., E.D.GOODMAN Jaocs , **59**, 1982, p. 142
- 2.TADROS TH.F Adv. Colloid Interf. Sci **12**, 1980, p.141
- 3.LEJA J., Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, 1982, New York
- 4.RULE J. in DABROWSKI A., Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection, **120B**, Elsevier, Amsterdam, 1999, p.319.
- 5.SIMU G., S. FUNAR-TIMOFEL, ^aI S. HORA, Mol.Cryst.Liq.Cryst, **416**, 2004, 97[353]-104[360], Copyright © Taylor & Francis Inc
- 6.DUMITRESCU C., GUTU I., GUTU E., MARIUS F, TĂRĂBĂ^a ANU C. 2nd International Conference of the Chemical Societies of the South – Eastern European Countries on Chemical Sciences for Sustainable Development, **1**, 2000, p. 307
7. DUMITRESCU C., GORGHU, L.M., OLTEANU,R.L., MOATER, I. E., Ovidius University Annals of Chemistry, Constanta, **14**, nr. 1, 2003, p.129
8. MOATER E. I., OLTEANU, M., RĂDULESCU, R., IONIȚĂ, I., Rev Chim. (București), **56**, nr. 11, 2005 , p. 1160
- 9.MOATER E. I., OLTEANU,M.,IONIȚĂ, I.,RĂDULESCU, C., Rev. Chim. (București), **56**, nr. 10, 2005, p. 1048
- 10.ZHU B.Y., GU. T, Adv. Coll.Interface Sci., **37**, 1991, p. 15

Întrât în redacție: 5.07.2007