

Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny

PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Bartosz Kurczewski

*Ekstrakcja fenoli w obecności wybranych
surfaktantów*

Promotor: prof. dr hab. inż. Maksymilian Pająk

Wrocław 2006

SPIS TREŚCI

| | |
|--|----|
| 1. WPROWADZENIE | 4 |
| 2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA I PRZEGLĄD LITERATURY | 10 |
| 2.1. UKŁADY KOLOIDALNE I ICH KLASYFIKACJA | 10 |
| 2.2. STRUKTURA UKŁADÓW KOLOIDALNYCH | 12 |
| 2.3. KRYTYCZNE STĘŻENIE MICELARNE | 17 |
| 2.4. SOLUBILIZACJA | 29 |
| 2.5. TEORIA SOLUBILIZACJI W AGREGATACH MICELARNYCH..... | 30 |
| 2.6. PODZIAŁ ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH POMIĘDZY AGREGATY MICELARNE ORAZ FAZĘ WODNĄ | 42 |
| 3. CEL PRACY | 50 |
| 4. CZĘŚĆ BADAWCZA | 51 |
| 4.1. ODCZYNNIKI | 51 |
| 4.2. ZAKRES BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH..... | 52 |
| 4.3. APARATURA | 53 |
| 4.4. METODY BADAWCZE | 53 |
| 5. WYNIKI EKSPERYMENTÓW | 56 |
| 5.1. KRYTYCZNE STĘŻENIE MICELARNE | 56 |
| 5.2. WPLYW SURFAKTANTÓW NA WYBRANE RÓWNOWAGI EKSTRAKCYJNE | 65 |
| 5.2.1. DODECYLOSIARCZAN SODU – SDS | 65 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.2.2. | BROMEK HEKSADECYLOTRIMETYLOAMONOWY - CTAB | 76 |
| 5.2.3. | BROMKI DIALKILODIMETYLOAMONOWE..... | 85 |
| 5.2.4. | TWEENY | 99 |
| 6. | MODEL MATEMATYCZNY STANÓW RÓWNOWAGI EKSTRAKCJI MICELARNEJ | 111 |
| 6.1. | TERMODYNAMIKA STANÓW RÓWNOWAGI | 111 |
| 6.2. | IŁOŚCIOWY OPIS STANÓW RÓWNOWAGI..... | 115 |
| 6.2. | DYSKUSJA WYNIKÓW ORAZ WNIOSKI DO ROZDZIAŁU 6 | 133 |
| 7. | WNIOSKI KOŃCOWE..... | 153 |
| 8. | SPIS OZNACZEŃ DO ROZDZIAŁU 6 | 158 |
| 9. | STOSOWANE SKRÓTY W ROZDZIALE 6..... | 160 |
| 10. | ZAŁĄCZNIKI | 161 |

1. WPROWADZENIE

Klasyczna ekstrakcja typu ciecz-ciecz jest doskonale znaną i stosowaną w laboratoriach badawczych i przemyśle techniką rozdziału związków chemicznych. Metody ekstrakcyjne wykorzystuje się do rozdziału związków organicznych oraz nieorganicznych. Metod ta ma przewagę m.in. nad destylacją, ponieważ nie wymaga zmiany stanu skupienia substancji. Ekstrakcja ciecz-ciecz w obecności związków powierzchniowo-czynnych jest obecnie nowoczesną metodą rozdziału o szczególnie dużym znaczeniu. Dzięki istnieniu w tym układzie ekstrakcyjnym mikroemulsji (układ makroskopowo homogeniczny, mikroskopowo heterogeniczny) utworzonych przy udziale surfaktantów zwiększa się powierzchnia wymiany masy, obniża się napięcie międzyfazowe, co w konsekwencji zwiększa szybkość i efektywność procesu^{1,2}. Niekorzystnym efektem zastosowania związków powierzchniowo-czynnych oraz ich niewłaściwego doboru, może być powstawanie trwałych emulsji (układ makroskopowo heterogeniczny), co może utrudniać ich separację³.

Surfaktanty mają różnorodne zastosowania, a ich zwiększająca się produkcja i zużycie dowodzą, iż wciąż istnieje zapotrzebowanie na te związki chemiczne⁴. Jednocześnie oczekuje się, aby procesy, w których wykorzystuje się surfaktanty, były przyjazne dla człowieka i środowiska. Z pewnością wielofunkcyjność surfaktantów jest ich atutem i celowe jest naukowe badanie zjawisk zachodzących z ich udziałem. Przykłady przemysłowych i laboratoryjnych aplikacji z udziałem mikroemulsji związków powierzchniowo-czynnych przedstawiono poniżej:

Najważniejszym obecnie obszarem zastosowań surfaktantów jest przemysł wydobywczy ropy naftowej. Klasyczną metodą polegającą na przemyciu złoża czysta solanką udaje się wydobyć około 60% zalegającej ropy naftowej. Po wprowadzeniu do

¹ Paul, B. K., Moulik, S. P., *Current Science*, 80, 2001, 990.

² Paul, B. K., Moulik, S. P., *Journal of Dispersion Science and Technology*, 18, 1997, 301

³ Materna, K., „*Wydzielanie modelowych substancji organicznych z koloidalnych roztworów oksyetylenowanego dodekiananu metylu techniką temperatury zmętnienia*”, Praca Doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań 2002.

⁴ Białowąs, E., Hreczuk, W., Szymanowski, J., *Przemysł Chemiczny*, 2001, 80/10

złoża roztworu surfaktantu i w efekcie po obniżeniu napięcia międzyfazowego pomiędzy ropą naftową a skałą od wartości $20 \div 25$ mN/m do wartości około 10^{-3} mN/m^[5], maleją siły adhezji i dodatkowe porcje ropy naftowej mogą zostać uwolnione. Surfaktant obecny w układzie tworzy mikroemulsję *in situ* pomiędzy ropą i solanką, która swobodnie migruje przez pory istniejące w skale. Niekorzystnym efektem może być nadmierne zasolenie, co konsekwencji może powodować strącanie się naładowanych surfaktantów i destabilizację mikroemulsji. Konieczny jest, zatem odpowiedni dobór stężenia solanki doprowadzanej do złoża. Ostatnio zwrócono uwagę na możliwość zastosowania biosurfaktantów, jako potencjalnych analogów surfaktantów syntetycznych w procesie wydobywania ropy naftowej. Biosurfaktanty podobnie jak surfaktanty syntetyczne produkowane w masowej skali przez bakterie modyfikują powierzchnię skały, emulgują układ poprzez dołączanie się do węglowodorów oraz obniżają lepkość oleju⁶.

Ostatnio również wzbudziły zainteresowanie prace dotyczące wykorzystania surfaktantów w remediacji i detoksyfikacji gruntów. W konwencjonalnym podejściu zanieczyszczenia usuwane są nieefektywnie przy zaangażowaniu znacznej energii i kosztów. Przemywanie złoża roztworami surfaktantów powoduje znaczne obniżenie napięcia międzyfazowego oraz zwiększenie zwilżalności skał, a zachodzący proces solubilizacji (por. w dalszej części pracy) intensyfikuje proces rozpuszczania polarnych i niepolarnych związków chemicznych. Najważniejsze prace koncentrują się na usuwaniu policyklicznych węglowodorów aromatycznych, polichlorowanych bifenyli, chlorowcopochodnych węglowodorów nasyconych^{7,8}.

Kolejnym obszarem stosowania na szeroką skalę surfaktantów jest produkcja smarów, wykorzystywanych w procesach obróbki skrawaniem. Mikroemulsje wodno-olejowe utworzone z udziałem surfaktantów są źródłem dużej pojemności cieplnej układu.

⁵ Shah, D. O., „*Micelles, Microemulsions and Monolayers: Science and Technology*”, Marcel and Dekker, New York, 1998

⁶ Baviere, M., Glenat, P., Plazanet, N., „*SPE Reservoir Engineering*”, 1995, 10, 387

⁷ Haegel, F. H., Dierkes, F., Kowalski, S., Monig, K., Schwuger, M. J., Subklew, G. and Thiele, P., in *Surfactant Based Separations: Science and Technology* (eds Scamehorn, J. F. and Harwell, J. H.), ACS Symp. Sr. 740, Am. Chem. Soc., Washington DC, 2000, Ch. 4.

⁸ Baran, Jr. J. R., Pope, G. A., Wade, W. H. and Weerasooriya, V., in „*Mixed Surfactant Systems for Microemulsion Formation with Chlorinated Hydrocarbons*”, Am. Cad. Environ. Engg., Washington DC, 1998.

Olej zawarty w mikroemulsji smaruje powierzchnię obrabianą, woda dzięki dużemu ciepłu właściwemu gromadzi i odprowadza energię cieplną wygenerowaną podczas tarcia. Ścisłe z obróbką skrawaniem związana jest ochrona przed korozją. Obecność mikroemulsji powoduje inhibicję korozji poprzez adsorpcję hydrofobowego filmu surfaktantów na powierzchni obrabianego elementu. Z drugiej jednak strony korozja jest hamowana dzięki solubilizacji związków chemicznych, powodujących jej inicjację⁹.

Ostatnio zaobserwowano również wzrost zainteresowania surfaktantami w przemyśle farb i lakierów oraz w przemyśle tekstylnym¹. Lakiery z dodatkiem surfaktantów wykazują większą odporność na zadrapania i tworzenie plam oraz lepszą intensywność koloru. Główną zaletą mikroemulsji jest stabilność i mała średnica kropli lakieru (0,02 ÷ 0,14 μm). Przykładem jest produkcja żywicy winylowej w obecności starannie dobranych rozpuszczalników lub polimeryzacja kopolimeru buta-1,3-dien-bezenstyrenu w mikroemulsji stabilizowanej przez CTAB oraz heksanol¹⁰. W przemyśle tekstylnym zauważono następujące pozytywne efekty zastosowania surfaktantów: wyraźna trwałość tkaniny w trakcie prania, zwiększona odporność na otarcia oraz doskonała gładkość tkaniny¹¹. Istotnym obszarem zastosowań związków powierzchniowo-czynnych (około 40% globalnej produkcji) jest przemysł detergentów. Otrzymuje się głównie mydła, środki piorące, myjące i czyszczące, z czego około 45% stanowią środki pochodzenia naturalnego. Ostatnio zaobserwowano znaczny wzrost zużycia detergentów w postaci skoncentrowanej (tabletki oraz zagęszczone płyny). Zjawisko to jest szczególnie widoczne w krajach Europy Zachodniej i w Stanach Zjednoczonych i decydują o tym preferencje klientów. Wciąż największą grupą związków powierzchniowo-czynnych są mydła oraz związki o charakterze anionowym (liniowe alkiloarylosulfoniany). Coraz większe znaczenia zdobywają niejonowe związki powierzchniowo-czynne, które obecnie stanowią około 30% światowej produkcji.

Z powodów ekologicznych tendencje spadkowe wykazuje zużycie związków z pierścieniem aromatycznym, głównie benzenosulfonianów i oksyetylatów alkilofenoli oraz znaczny wzrost stosowania związków o charakterze naturalnym w sektorze

⁹ Prince, L. M., in “*Microemulsions: Theory and Practice*”, Academic Press, New York, 1977

¹⁰ S. S Atik, J. K Thomas, „*Journal of American Chemical Society*, 104, 1982, 5868.

¹¹ E Barni, P Savarino, G Viscardi, R Carpignano, and D Di Modica, „*Journal of Dispersion Science and Technology*, 1991 12, 257.

zaopatrzenia gospodarstw domowych, co rzutuje na ogólny spadek produkcji związków o charakterze anionowym. Należy oczekiwać w przyszłości dalszego wypierania związków szkodliwych dla środowiska i produktów petrochemicznych^{5,12,13,14}. Jednocześnie zainteresowanie budzą dodatki do detergentów takie jak syntetyczne zeolity, które zwiększają efektywność prania¹⁵. Obecnie prowadzone prace skupiają się na badaniu wpływu obecności i stężenia związków niejonowych oraz temperatury na efektywność prania. Najważniejszą cechą jest występująca korelacja pomiędzy najefektywniejszym usuwaniem zanieczyszczenia a temperaturą inwersji fazowej (*ang. phase inversion temperature, PIT*) w badanym układzie zanieczyszczenie – roztwór surfaktantu. Badania trwają również nad wpływem dodatków elektrolitów na obniżenia optymalnej temperatury detergentu¹⁶. Znacznym zainteresowaniem cieszą się prace nad nowymi kosmetykami. Kluczowe znaczenie ma odpowiedni dobór surfaktantów, kosurfaktantów oraz olejów w tworzeniu mikroemulsji stosowanych do produkcji kosmetyków. Obecnie trwają badania nad zastosowaniem olejów silikonowych, na stabilność zapachu i właściwości kosmetyków. Prace koncentrują się na wpływie składu perfum na ich stabilność, lotność i ciśnienie par związków eterycznych^{17,18,19}.

Interesującym zagadnieniem jest obecność surfaktantów w rolnictwie. Środki ochrony roślin zawierające surfaktanty charakteryzują się dużą skutecznością działania biologicznego przy zmniejszonym ryzyku stosowania. Większość agrochemikaliów jest nierozpuszczalna w wodzie i zastosowanie mikroemulsji ułatwia ich penetrację poprzez znacznie większe pole powierzchni kontaktu (duża dyspersja). Należy jednak zaznaczyć,

¹² W. Dolkenmeyer, Mat. 5. Światowego Kongresu Surfaktantów, Florencja 2000 r., wyd. Arti Grafiche Stefano Pinelli s.r.l, Mediolan, Włochy, 1, 38.

¹³ R. Zieliński, „*Surfaktanty. Towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*”, Wydawnictw Akademii Ekonomicznej, Poznań, 2000.

¹⁴ G. Bognolo, Mat. 5. Światowego Kongresu Surfaktantów, Florencja 2000 r., wyd. Arti Grafiche Stefano Pinelli s.r.l, Mediolan, Włochy, 2, 866.

¹⁵ P Kumar, and K. L Mittal, (eds), *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 1999.

¹⁶ Azemar, N., Carrera, I. And Solans, C., *Journal of Dispersion Science and Technology*, 14, 1993, 645.

¹⁷ Tokuoka, Y., Uchiyama, H., Abe, M. and Christian, S. D., *Langmuir*, 11, 1995, 725.

¹⁸ Labows, J. N., Brahms, J. C. and Cagan, R. H., in *Surfactants in Cosmetics* (eds Rhein, L. and Rieger, M.), Marcel Dekker, New York, 1997, 68,

¹⁹ Friberg, S. E., *International Journal .of Cosmetic Science*, 19, 1997, 75.

że istnieje określona zależność funkcyjna pomiędzy stężeniem herbicydu i surfaktantu w układzie.

Ze względu na doskonałą stabilność oraz pojemność solubilizacyjną surfaktanty znalazły również zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym. Utworzone mikroemulsje mogą być nośnikiem hydrofobowych i hydrofilowych leków. Kontaktując się z błonami półprzepuszczalnymi (np.: skóra lub błona śluzowa) mikroemulsje mogą transportować wybrane składniki (leki) poprzez taką barierę, bez zmiany ich właściwości leczniczych²⁰. Dozowanie leków oraz skutki uboczne ich stosowania mogą być zredukowane ze względu na dokładny i stabilny transport do organizmu. W większości przypadków leki nie ulegają denaturacji będąc rozpuszczone w mikroemulsji. Należy jednak zaznaczyć, że toksyczność surfaktantów, konieczność zastosowania dużych stężeń leków oraz stabilność w odpowiedniej temperaturze ograniczają użycie surfaktantów w przemyśle farmaceutycznym. Interesującym przykładem praktycznego zastosowania mikroemulsji są silnie hydrofobowe węglowodory perfluorowane jako krótkotrwałe substytuty krwi. Związki te charakteryzują się dużą zdolnością do transportu tlenu, jednocześnie wykazują niską odpowiedź alergologiczną ze strony organizmu oraz dużą biokompatybilność fizjologiczną. Wymagania dotyczące zgodności fizjologicznej spełniają niejonowe związki powierzchniowo-czynne z grupy Brij, Aracel 186, Span, Tween oraz anionowy AOT (nazwy zwyczajowe)^{21,22,23,24,25}.

Związki powierzchniowo-czynne cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem w biotechnologii. Reakcje enzymatyczne (kataliza), immobilizacja i separacja protein przeprowadzane są w obecności surfaktantów. Zaletami układów mikroemulsyjnych w tym przypadku są: zwiększona solubilizacja niepolarnych reagentów, możliwość przesunięcia równowagi termodynamicznej w kierunku produktów, zwiększona termiczna stabilność enzymów (reakcje syntezy estrów, peptydów, transestryfikacja, ekstrakcja bez zmiany

²⁰ Solans, C. and Kunieda, H. (eds), *Industrial Applications of Microemulsions*, Marcel Dekker Inc., New York, 1977.

²¹ Attwood, D., in *Colloidal Drug Delivery System* (ed. Kreuter, J.), Marcel Dekker, New York, 1994, 31;

²² Aboofazeli, R. and Lawrence, M. J., *Int. J. Pharm.*, 1993, 93, 161.

²³ Mueller, E. A., Kovarik, J. M., Van Bree, J. B., Grevel, J., Luecker, P. W. and Kutz, K., *Pharm. Res.*, 1994, 11, 151.

²⁴ Jain, T. K., Roy, I., De, T. K. and Maitra, A. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 11092;

²⁵ Hazra, B., Gupta, S. and Moulik, S. P., *J. Pharm. Pharmacol.*, 1998, 50, 191.

właściwości grup funkcyjnych). W przypadku ekstrakcji typu ciecz-ciecz aminokwasów mamy do czynienia z kilkoma czynnikami decydującymi o szybkości separacji: oddziaływania elektrostatyczne i hydrofobowe, wielkość kropli, siła jonowa oraz typ tworzonej mikroemulsji^{26,27,28,29}.

Bardzo szybko rozwijającym się obszarem nauki wykorzystującym mikroemulsje jest synteza chemiczna. Synteza nanocząsteczek, polimeryzacja, reakcje elektrochemiczne i elektrokatalityczne są przeprowadzane w obecności surfaktantów. Zachowanie się faz, efekt solubilizacji, średnie stężenia reagentów w poszczególnych etapach, oddziaływania wewnątrzmicelarne, wielkość kropli, powinny być brane pod uwagę w trakcie przeprowadzania reakcji³⁰. Przykładem może być synteza sferycznych cząsteczek lateksu o średnicach od 20 do 40 nm w obecności micel utworzonych przez CTAB (bromek heksadecylotrimetyloamonowy), styrenu oraz heksanolu w fazie wodnej³¹. Innym interesującym przykładem jest elektrochemiczny rozkład polichlorowanych bifenyli (PCB) w układzie DDAB (bromek didodecyldimetyloamonowy) – woda – dodekan lub reakcja nitrowania fenolu w obecności AOT^{32,33}.

Duża różnorodność procesów, w których wykorzystuje się surfaktanty oraz wzrastająca ilość prac dotyczących mikroemulsji sugeruje, że ta dziedzina nauki jest obecnie i będzie w przyszłości interesującym i nowoczesnym obszarem badań. Dlatego celowe wydaje się poszerzanie wiedzy w tym zakresie.

²⁶ Gomez-Puyon, A. (ed.) *Biomol. Org. Solvents*, CRC Press, Boca Raton, 1992.

²⁷ Holmberg, K., Bergstrom, K., Brink, C., Osterberg, E., Tiberg, F. and Harris, J. *Adhesion Sci. Technol.*, 1993, 7, 503.

²⁸ Bergstrom, K. and Holmberg, K., *Colloids Surfs*, 1992, 63, 273.

²⁹ Kelley, B. D., Wang, D. I. C. and Hatton, T. A., *Biotechnol. Bioeng.*, 1993, 42, 1199 and 1209.

³⁰ Kizling, J., Boutonnet, M., Stenius, P., Touroude, R. and Maire, G., in “*Electrochemistry in Colloids and Dispersions*” (eds Mackay, R. A. and Texter, J.), VCH Publ, New York, 1992, p. 33.

³¹ Candau, F. and Anquetil, J., in “*Micelles, Microemulsions and Monolayers: Science and Technology*” (ed. Shah, D. O.), Marcel Dekker, New York, 1998, p. 193.

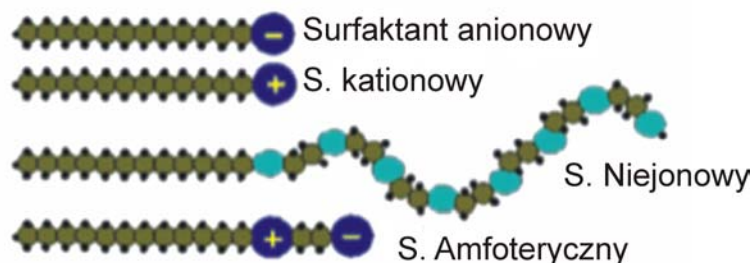
³² Mackay, R. A., *Colloids Surfs. A.*, 1994, 82, 1.

³³ Sjoblom, J., Lindberg, R. and Friberg, S. E., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1996, 95, 125.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA I PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. UKŁADY KOLOIDALNE I ICH KLASYFIKACJA

Związki powierzchniowo-czynne ze względu na swoją budowę i właściwości fizykochemiczne są obecnie jedną z kluczowych grup związków chemicznych, badanych i stosowanych w przemyśle i laboratoriach chemicznych. Należy tutaj zaznaczyć, że obecnie rozróżnia się definicję związku powierzchniowo-czynnego i surfaktantu. Związki powierzchniowo-czynne są mieszaniną czystych surfaktantów. Surfaktanty są natomiast indywidualnymi chemicznymi zbudowanymi z dwóch grup: hydrofobowej (zazwyczaj długi łańcuch węglowodorowy) oraz jonowej lub niejonowej grupy hydrofilowej³⁴ (rys. 1.1.). Cząsteczki surfaktantu adsorbują się na granicy faz: roztwór wodny – powietrze lub roztwór wodny – roztwór organiczny w taki sposób, że część hydrofilowa zawsze jest skierowana w kierunku fazy wodnej.



Rys. 1.1. Budowa i ogólny podział surfaktantów

Surfaktanty obecne są również w rdzeniu roztworu. Wraz ze wzrostem stężenia, cząsteczki układają się na powierzchni tworząc jednorodną warstwę, co skutkuje stopniowym obniżaniem napięcia międzyfazowego. Punkt (lub ograniczony zakres stężeń), gdzie cząsteczki umiejscowione na powierzchni są w równowadze termodynamicznej z wolnymi cząsteczkami w roztworze jest nazywany krytycznym stężeniem micelarnym (CMC) (*ang. critical micellar concentration*).

Powyżej punktu CMC, cząsteczki surfaktantu tworzą agregaty zwane micelami. Micele pozostają również w równowadze dynamicznej z monomerami, gdzie każdy

³⁴ D. Langevin, *Europhysics News*, May/June 1999.

monomer może opuścić micelę, a w jego miejsce może pojawić się inny. Czas opuszczenia monomeru jest rzędu μs , a ponowny powrót zależy od szybkości dyfuzji. Czas przebywania monomeru jest zależny od rodzaju i budowy cząsteczki.

Liczba cząsteczek surfaktantu obecnych w miceli została nazwana stopniem lub liczbą agregacji (n_{agg}). Wielkość ta zależy od typu surfaktantu, struktury grupy hydrofobowej i hydrofilowej, obecności i stężenia elektrolitów w układzie etc.

Micelle są układami koloidalnymi, przezroczystymi (wielkość agregatu jest mniejsza od długości światła widzialnego), w których fazą ciągłą jest woda lub rozpuszczalnik, a fazą rozproszoną są zagregowane cząsteczki surfaktantu. Ze względu na wielkość agregatów, micelle zajmują pozycję pomiędzy zawiesinami a roztworami właściwymi, przy czym ta granica nie jest ściśle zdefiniowana³⁵. Określa się, że koloidy są układami submikroheterogenicznymi, tzn. nie można zaobserwować heterogeniczności pod mikroskopem optycznym, co jest możliwe dla zawiesin. Ze względu na liczbę cząstek fazy rozproszonej w układzie można wyróżnić trzy grupy koloidów:

- koloidy dyspersyjne – na cząstki fazy rozproszonej składają się pojedyncze cząsteczki lub jony w liczbie $10^3 \div 10^9$,
- koloidy asocjacyjne – agregaty zawierające $10^3 \div 10^4$ cząsteczek lub jonów. Do tej grupy zaliczamy micelle,
- koloidy cząsteczkowe – fazę rozproszoną tworzą pojedyncze makrocząsteczki³⁶.

³⁵ K. Pigoń, Z. Ruziewicz, „*Chemia fizyczna*”, PWN, Warszawa, 1980.

³⁶ J. Atkins, „*Chemia fizyczna*”, PWN, Warszawa, 2001.

2.2 STRUKTURA UKŁADÓW KOLOIDALNYCH

Omawiając strukturę koloidów, należy zacząć od podstawowego podejścia zaproponowanego przez Windsora³⁷. Mikroemulsja składa się z trzech podstawowych składników: wody (w), warstwy oleju (o) oraz surfaktantu (s). Najczęściej istnieje w układzie czwarty składnik: krótkołańcuchowy alkohol (C4-C8), który został nazwany kosurfaktantem. Mikroemulsje mogą być użyte jako rozpuszczalnik „pseudo-jednofazowy” lub jako rozpuszczalnik dwufazowy składający się z fazy mikroemulsyjnej oraz wodnej lub organicznej³⁸. Winsor wyróżnił cztery podstawowe typy mikroemulsji w zależności od składu, temperatury oraz obecności elektrolitów. Wzrost stężenia elektrolitów lub temperatury powoduje spadek stężenia związku organicznego w fazie wodnej oraz może powodować separację faz^{39,40}. Poniżej zostały przedstawione typy mikroemulsji:

- Winsor I – odpowiada mikroemulsji o/w w fazie olejowej,
- Winsor II – odpowiada mikroemulsji w/o w fazie wodnej,
- Winsor III – gdzie surfaktant jest skoncentrowany w fazie środkowej pomiędzy fazą wodną i olejową.
- Winsor IV – gdzie w pojedynczej fazie woda, związek organiczny oraz surfaktant są zmieszane w sposób homogeniczny.

W strukturze Winsor I współczynnik podziału oraz wielkość adsorpcji międzyfazowej związku organicznego są odpowiedzialne za reaktywność chemiczną oraz mechanizm separacji. Struktura ta, charakteryzuje się ogromnym polem powierzchni wymiany masy, co bezpośrednio determinuje ilość rozpuszczonego wewnątrz niej związku organicznego.

³⁷ P.A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, 376

³⁸ H. Watarai, *Review, Microemulsions in separation sciences, Journal of Chromatography A*, 780, 1997, 93-102.

³⁹ E. Patero, J. Skoblom, *Hydrometallurgy*, 25, 1990, 231.

⁴⁰ K. Shinoda, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 68, 1983, 1.

Typy Winsor II i III zostały z powodzeniem zastosowane jako rozpuszczalniki do ekstrakcji jonów metali i substancji biologicznych, (np.: kwas fosforowy dioleinowy, DOLPA jako surfaktant⁴¹), przy czym kinetyka oraz własności fizykochemiczne powierzchni międzyfazowej odgrywają tutaj bezpośrednią rolę w procesie separacji⁴².

Na rys. 2.1 przedstawiono schematyczny diagram fazowy w układzie trójkątnym reprezentujący trzy składniki oraz obrazujący klasyfikację mikroemulsji Winsora.

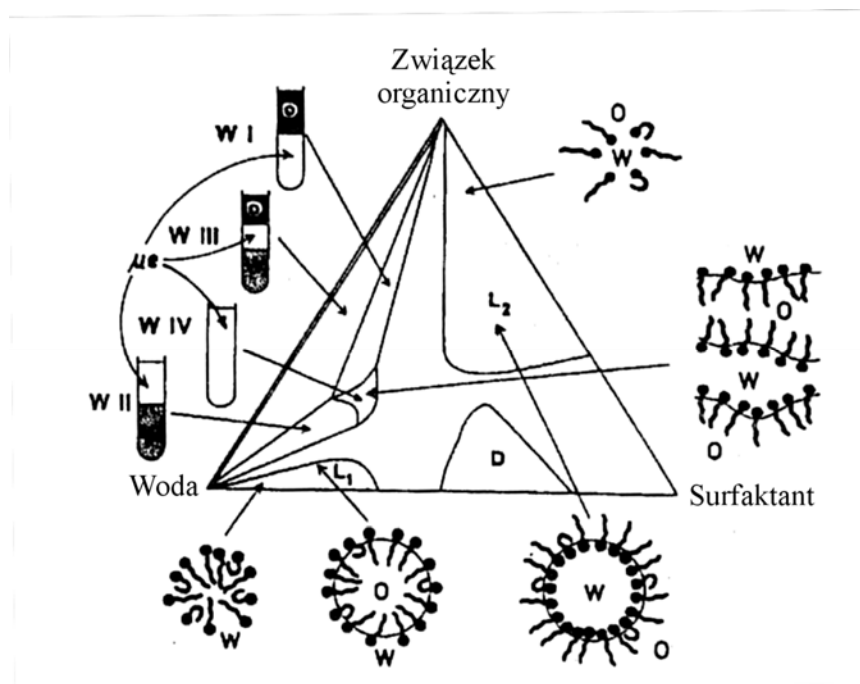
Litery oraz symbole na rys.2 oznaczają:

L₁ – region jednofazowy micel w środowisku wodnym lub mikroemulsji typu o/w,

L₂ – region odwróconych micel w fazie organicznej lub mikroemulsji typu w/o,

D – anizotropowa faza lamelarnych ciekłych kryształów,

μe – oznaczenie mikroemulsji,



Rys.2.1 Diagram fazowy w układzie związek organiczny – woda – surfaktant⁴³.

Wnętrze koloidów (jonowych) tworzy rdzeń hydrofobowy, natomiast zewnętrzną sferę stanowią polarne, hydrofilowe grupy jonowe, które są hydratowane przez cząsteczki wody. Stabilność i struktura miceli wynika z obecności ładunku na powierzchni. Należy

⁴¹ M. Goto, T. Ono, F. Nakashio, T.A. Hatton, *Biotech. Techn.* 10, 1996, 141.

⁴² K.D. Tapas, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 59, 1995, 95.

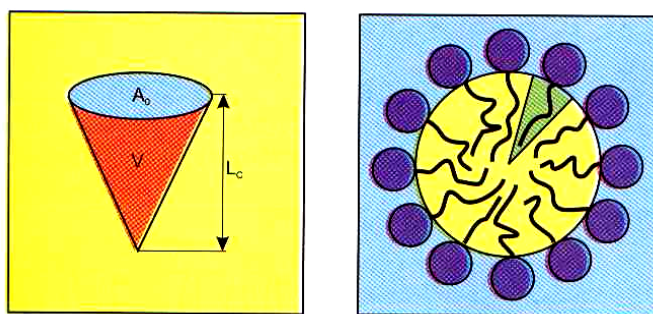
⁴³ Paul, B. K., Moulik, S. P., *Current Science*, 80, 2001, 990.

tutaj jednak zaznaczyć, że cały agregat jest elektrycznie obojętny. Ładunek powoduje, że na powierzchni gromadzą się przeciwjony (jony o przeciwnym znaku niż ten, który posiadają cząsteczki koloidu), które stanowią warstwę Helmholtza-Sterna. Grupy hydrofilowe oraz przeciwjony są stabilizowane siłami van der Waalsa. Poniżej znajduje się znacznie grubsza, dyfuzyjna warstwa Gouya-Chapmana³.

Naturalną konsekwencją powyższych rozważań jest obraz miceli zbudowanej z cząsteczek niejonowych surfaktantów. W tym przypadku zewnętrzną warstwę stanowią lipofilowe łańcuchy skierowane w kierunku rozpuszczalnika, którym w tym przypadku jest roztwór organiczny. Do wewnątrz skierowane są hydrofilowe grupy surfaktantu. W bezpośrednim sąsiedztwie grupy hydrofilowej znajdują się cząsteczki wody, których obecność jest konieczna do utworzenia agregatu. Taki rodzaj koloidów został nazwany micelami odwróconymi.

W celu określenia geometrii koloidów występujących w roztworze Israelachvili oraz Mitchell^{44,45} wprowadzili współczynnik określany jako krytyczny parametr upakowania: $CPP = V_{\text{eff}}/A_h L_s$, gdzie V_{eff} – efektywna objętość części hydrofobowej, A_h – pole powierzchni głowy monomeru surfaktantu, L_s – długość łańcucha surfaktantu. Analiza współczynnika CPP pozwala na określenie kształtu miceli oraz surfaktantu obecnego w roztworze:

- Micele kuliste (sferyczne) powstają dla $CPP < 1/3$ i są tworzone przez surfaktanty w kształcie stożka, (rys. 2.2.). Przykładem mogą być micelle zbudowane z molekuł SDS (dodecylosiarczan sodu).



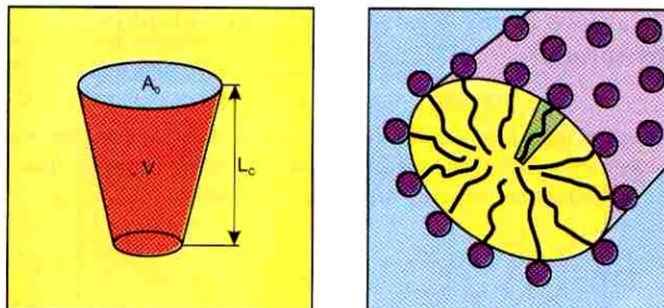
Rys. 2.2. Surfaktant stożkowy i micela sferyczna⁴⁶

⁴⁴ J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 72, 1976, 1525

⁴⁵ D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 77, 1981, 601

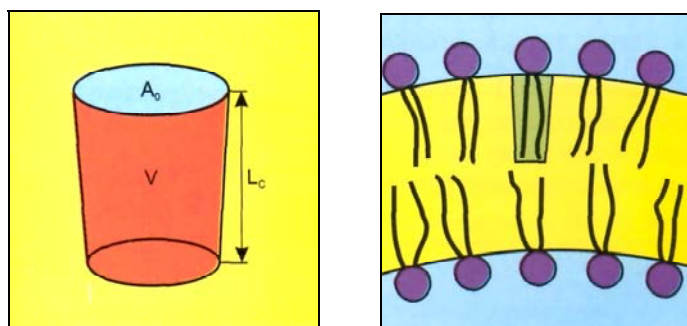
⁴⁶ R. Zieliński, „*Surfaktanty. Towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*”, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Poznań, 2000.

- Surfaktanty w kształcie ściętego stożka tworzą micelle cylindryczne (rys. 2.3.). Warunkiem ich istnienia jest nierówność: $1/3 < CPP < 1/2$.



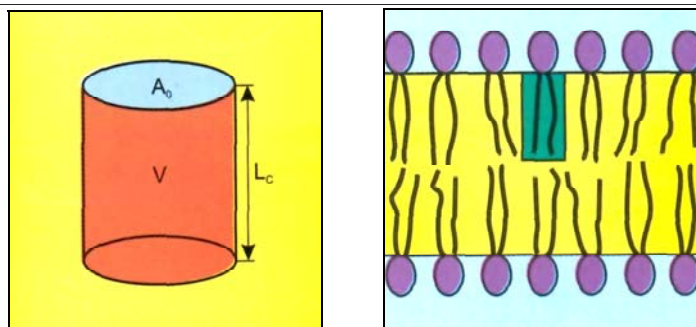
Rys. 2.3. Surfaktant o kształcie ściętego stożka i micela cylindryczna

- Micelle o kształcie pęcherzykowym powstają gdy $1/2 < CPP < 1$. Tworzą je surfaktanty z małymi głowami polarnymi, posiadające większą objętość części hydrofobowej niż surfaktanty tworzące micelle sferyczne i cylindryczne, (rys. 2.4.).



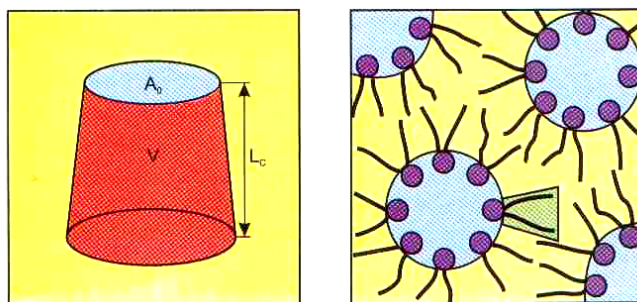
Rys. 2.4. Surfaktant o kształcie ściętego stożka i micela pęcherzykowa

- Kolejną znaną grupą micel, są micelle lamelarne ($CPP=1$), tworzone przez surfaktanty cylindryczne. Mają one strukturę podobną do błon lipidowych obecnych w organizmach żywych, (rys. 2.5.).



Rys. 2.5. Surfaktant cylindryczny oraz micela lamelarna.

- Micele odwrócone powstają, gdy $CPP > 1$; są obecne w środowisku niewodnym i tworzą je surfaktanty o kształcie odwróconego ściętego stożka. Grupa hydrofobowa ma większą objętość niż głowa polarna. Przykładem mogą być surfaktanty posiadające dwa łańcuchy hydrofobowe, (rys. 2.6.).



Rys. 2.6. Surfaktant o kształcie odwróconego, ściętego stożka oraz micide odwrócone

Badania struktury micel są prowadzone przy użyciu różnorodnych technik laboratoryjnych. Do najważniejszych klasycznych metod należy zaliczyć: pomiar lepkości, napięcia międzyfazowego lub przewodności.

Nowoczesne metody pomiaru struktury micel są reprezentowane przez następujące techniki:

- statyczne lub dynamiczne rozpraszanie światła (*ang. static or dynamic light scattering*),
- relaksacja dielektryczna (*ang. dielectric relaxation*),
- niskokątowe rozpraszanie neutronowe (*ang. small-angle neutron scattering, SANS*),
- niskokątowe rozpraszanie rentgenowskie (*ang. small-angle X-ray scattering, SAXS*),

- szybkie fluorescencyjne lub fosfofluorescencyjne wygaszanie, (*ang. time-resolved fluorescence or phosphorescence quenching*).

Szczegółowy opis wyżej wymienionych technik oraz wyniki badań struktury mikroemulsji jest przedstawiony w publikacjach:^{47,48,49,50,51}

2.3 KRYTYCZNE STĘŻENIE MICELARNE

Po przekroczeniu określonego stężenia surfaktantu w roztworze, cząsteczki związku powierzchniowo-czynnego ulegają samorzutnej agregacji, tworząc wielkocząsteczkowe agregaty zwane micelami. W roztworze pojawia się nowa niejednorodna faza, tzw. faza micelarna. Stężenie surfaktantu, powyżej którego istnieją w roztworze agregaty micelarne zostało nazwane: krytycznym stężeniem micelarnym (CMC). Jego wartość wyznaczona różnymi metodami dla poszczególnych surfaktantów, może się różnić między sobą ze względu na niedokładności stosowanych technik pomiarowych, niemniej jednak różnice są zazwyczaj nieznaczne⁵². Techniki te oparte są na zmianie niektórych właściwości fizykochemicznych roztworu np.: napięcia powierzchniowego, lepkości, przewodnictwa elektrycznego etc. w momencie przekroczenia krytycznego stężenia micelarnego. Jeżeli zmiany tych właściwości fizykochemicznych wykreślić w jednym układzie współrzędnych, to zaobserwuje się, że punkty przegięcia krzywych znajdują się w pewnym przybliżeniu w tym samym, ograniczonym zakresie stężeń (rys. 2.7.). Skokowa zmiana napięcia powierzchniowego roztworu wiąże się z obecnością surfaktantu na powierzchni międzyfazowej woda-powietrze. Przy małej koncentracji surfaktantu w roztworze cząsteczki swobodnie poruszają się w jego objętości oraz układają się na powierzchni w taki sposób, że głowy polarne są skierowane w kierunku fazy wodnej, natomiast łańcuchy hydrofobowe w kierunku powietrza. Ze wzrostem stężenia ilość cząsteczek surfaktantu na powierzchni

⁴⁷ Shioi A., Harada M., Tanabe M., *Langmuir*, 12, 1996, 3201.

⁴⁸ Strey R., Winkler J., Magid L., *J. Phys. Chem.* 95, 1991, 7502.

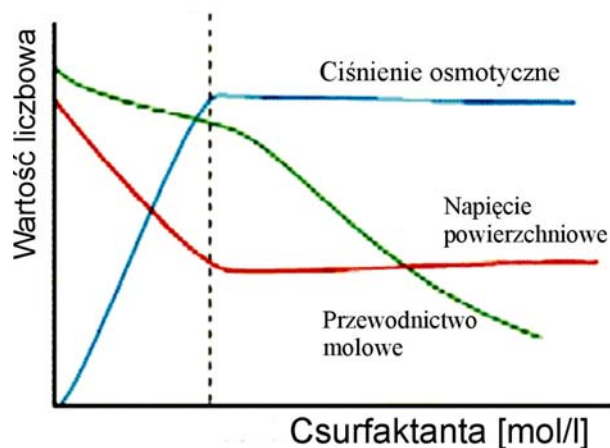
⁴⁹ Eastoe J., Charfield S., Heenan R., *Langmuir* 10, 1994, 1650.

⁵⁰ Mays H., Pochert J., Ilgenfritz G., *Langmuir* 11, 1995, 758.

⁵¹ Fletcher P.D.I., Johansson R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 1994, 3567.

⁵² Rao IV., and Ruckstein E., “Micellization Behaviour in the presence of Alkohols”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 113, 1986, 375.

zwiększa się, co bezpośrednio przejawia się spadkiem napięcia powierzchniowego. Graniczna i minimalna zarazem wartość napięcia powierzchniowego - w praktyce punkt CMC - występuje, gdy molekuly surfaktantu wypełnią całą powierzchnię międzyfazową, tworząc monomolekularną warstwę.



Rys. 2.7. Zmiany wybranych właściwości fizykochemicznych roztworu w funkcji stężenia surfaktantu⁵³.

Dalsze zwiększanie stężenia surfaktantu w roztworze powoduje, iż cząsteczki grupują się w agregaty, które są w równowadze dynamicznej z wolnymi cząsteczkami w roztworze. Istnieje możliwość, iż pojedyncze cząsteczki z miceli mogą wymieniać się z cząsteczkami z roztworu.

Skokowe zmiany właściwości fizykochemicznych roztworu zostały wykorzystane do pomiaru wartości CMC. Poniżej przedstawiono wybrane metody pomiaru CMC.

W literaturze scharakteryzowano wiele metod wyznaczania krytycznego stężenia micelnego, CMC, jednakże najważniejsze to:

- tensjometryczna⁵⁴,
- konduktometryczna^{55,56},
- spektroskopii absorpcyjnej^{21,22},
- spektroskopii fluorescencyjnej^{21,22}.

⁵³ <http://physchem.ox.ac.uk/~rkt/lectures/surfactants.html>

⁵⁴ Pigoń K., Ruziewicz Z., „*Chemia fizyczna*”, PWN Warszawa, 1980.

⁵⁵ Dominguez A., et al., „Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques”, *J. of Chem. Education*, 75, 1971, 369.

⁵⁶ Castro MJL., „A simplified Method for the Determination of Critical Micelle Concentration”, *J. of Chem. Education*, 78, 2001,3.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą pomiaru napięcia powierzchniowego jest metoda tensjometryczna. Polega ona na dynamometrycznym pomiarze siły, jakiej należy użyć do oderwania platynowego pierścienia z powierzchni cieczy. Pierścień jest przytrzymywany „siłą napięcia powierzchniowego” działającą na jego obwodzie²⁰. Siłę potrzebną do oderwania pierścienia wyrażono wzorem:

$$f = 2 * 2\pi R\sigma \quad (2.1)$$

gdzie: R – promień pierścienia, [m],

σ - napięcie powierzchniowe, [N/m].

Wzór jest nieściśły i wymaga wprowadzenia poprawki w postaci czynnika zależnego od promienia pierścienia, promienia drutu, oraz objętości cieczy unoszonej przez pierścień. W określonych warunkach (odpowiednia średnica pierścienia), poprawka jest bliska jedności i korzystanie z powyższego wzoru jest obarczone małym błędem.

Metodę konduktometryczną stosuje się tylko w przypadku surfaktantów jonowych. Zmiana przewodności elektrycznej wodnych roztworów surfaktantów jest spowodowana różnym stopniem dysocjacji surfaktantów poniżej wartości CMC (monomery surfaktantu zachowują się jak silne elektrolity), oraz powyżej punktu CMC, gdzie micelle ulegają częściowej dysocjacji. Pomiar wykonuje się w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, ponieważ wahania tych parametrów mogą powodować zmianę ruchliwości jonów, a zatem zmianę przewodności. Przewodność elektrolitu można zapisać w postaci zależności:

$$L = \frac{a}{d} \sum_i c_i \lambda_i \quad (2.2)$$

gdzie: a – powierzchnia elektrod konduktometrycznych, [m²],

d – odległość między elektrodami, [m],

c_i – stężenie jonów i-tego rodzaju obecnych w roztworze, [mol/dm³],

λ_i – przewodnictwo molowe jonów i-tego rodzaju, [$\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$].

Znak sumy w powyższym wzorze podkreśla, że przewodnictwa różnych jonów są wielkościami addytywnymi. Jeżeli założymy, że roztwory surfaktantu spełniają prawo Kohlrauscha, przewodnictwo molowe jonów λ_i można zapisać w postaci:

$$\lambda_i = Fz_i u_i \quad (2.3)$$

gdzie: F – stała Faradaya ($9.65E+04$), [C/mol],

z_i – ładunek jonów i -tego rodzaju, [-],

u_i – ruchliwość jonów i -tego rodzaju, [$m^2V^{-1}s^{-1}$].

W ogólnym przypadku pomiaru przewodności wodnego roztworu jonowego surfaktantu o charakterze anionowym, poniżej wartości CMC, nie istnieją agregaty micelarne, zatem przewodność właściwa κ roztworu, zależy od udziałów dwóch grup jonów: anionów A^- i kationów K^+ .

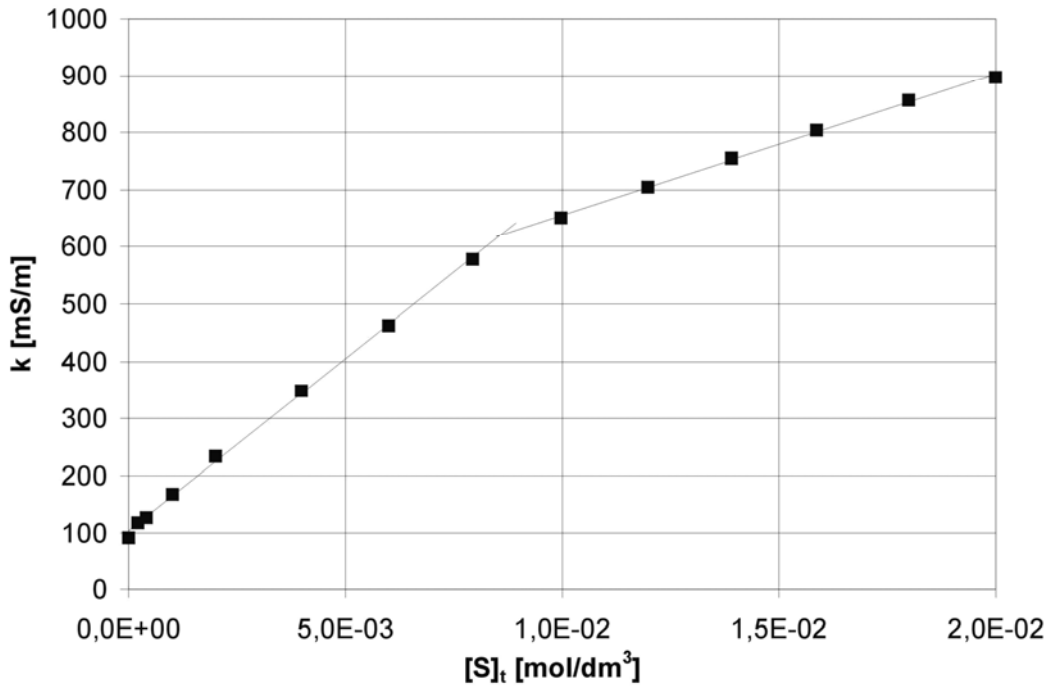
$$\kappa = (\lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}) [S]_t = m_1 [S]_t \quad (2.4)$$

gdzie: κ – przewodność właściwa roztworu, [S/m],

$[S]_t$ – całkowite stężenie surfaktantu w roztworze, [mol/dm³],

m_1 – nachylenie prostej poniżej punktu CMC na wykresie κ od $[S]_t$, [$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$].

Powyżej punktu CMC tworzące się micelle nie są całkowicie zdysocjowane na jony. Przewodność roztworu, bez obecności substancji trzeciej, rośnie nadal ze wzrostem stężenia surfaktantu w roztworze. Wzrost jest jednak słabszy, co przejawia się mniejszym nachyleniem prostej κ w funkcji $[S]_t$. (rys. 2.8.).



Rys. 2.8 Przewodność wodnego roztworu surfaktantu w funkcji jego stężenia (wykres dla dodecylosiarczanu sodu - SDS)*

* - badania własne

Tłumaczy się to włączaniem do wnętrza miceli jonów przeciwnego znaku (przeciwjonów) w stosunku do jonów łańcuchowych (*ang. long-chain ions*). Rozpatrując przykładowo dodecylosiarczan sodu (SDS): przeciwjonem jest kation Na^+ , natomiast jonem łańcuchowym jest $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-OSO}_3^-$. Zawartość procentowa przeciwjonów w stosunku do jonów łańcuchowych występuje pod nazwą stopnia związania przeciwjonów przez micelę i została oznaczona β . Dodatkowo wiedząc, iż:

$$\alpha = 1 - \beta \quad (2.5)$$

gdzie: α - stopień dysocjacji miceli, [-],

Stężenie wolnych kationów, $[\text{K}^+]_f$, (w przypadku SDS, są to kationy Na^+) można zapisać w postaci:

$$[\text{K}^+]_f = \text{CMC} + \alpha [\text{S}]_m \quad (2.6)$$

gdzie: $[\text{K}^+]_f$ – stężenie wolnych kationów, niezwiązanych w miceli, $[\text{mol}/\text{dm}^3]$,

$[\text{S}]_m = [\text{S}]_t - \text{CMC}$ – stężenie surfaktantu cząsteczkowego związanego w miceli, $[\text{mol}/\text{dm}^3]$.

Powyżej punktu CMC, przewodność właściwa roztworu surfaktantu może być składową trzech części:

- ilość pojedynczych kationów i anionów w punkcie CMC,
- ilość agregatów micelarnych,
- ilość przeciwjonów w nadwyżce.

Zatem biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenie, wyrażenie na przewodność właściwą κ roztworu micelnego, (powyżej CMC) można zapisać w postaci:

$$\kappa = (\lambda_{K^+} + \lambda_{A^-})CMC + \lambda_{K^+}\alpha[S]_m + \lambda_m[M] \quad (2.7)$$

gdzie: $[M] = ([S]_t - CMC)/n_{agg}$, [mol/dm³],
 n_{agg} – średnia liczba agregacji, [-].

Zakładając ponadto, że udział agregatów micelarnych w przewodności jest taki sam jak równoznaczna liczba jonów monomerycznych tzn. ładunki są równe sumarycznemu ładunkowi miceli, wtedy przewodność molowa miceli, λ_m równa się:

$$\lambda_m = \alpha n_{agg} \lambda_{A^-} \quad (2.8)$$

Uwzględniając powyższe założenie, równanie (2.7) przyjmuje postać:

$$\kappa = (\lambda_{K^+} + \lambda_{A^-})CMC(1 - \alpha) + (\lambda_{K^+} + \lambda_{A^-})\alpha[S]_t \quad (2.9)$$

lub

$$\kappa = \kappa_0 + m_2[S]_t \quad (2.10)$$

gdzie: $m_2 = m_1\alpha$ - nachylenie wykresu κ w funkcji $[S]_t$ powyżej punktu CMC, [Ω⁻¹cm²mol⁻¹],

κ_0 – wartość liczbowa odpowiadająca punktowi przecięcia z osią rzędnych na wykresie $\kappa = f([S]_t)$, powyżej CMC.

Punkt CMC może być wyznaczony z przecięcia prostych wyznaczonych z równań (2.4) i (2.10).

Pomiar przewodności roztworów surfaktantów jest bardzo użyteczny, ponieważ istnieje możliwość bezpośredniego wyznaczenia stopnia dysocjacji miceli, α , z zależności:

$$\alpha = \frac{m_2}{m_1} \quad (2.11)$$

Kluczowe znaczenie w badaniach nad ekstrakcją związków organicznych w obecności związków powierzchniowo-czynnych ma wpływ parametrów fizycznych, chemicznych oraz procesowych na opis eksperymentu i jego wykonanie. Istotne jest zbadanie wpływu obecności związków organicznych na tworzenie się agregatów micelarnych i ich stabilność. Krytyczne stężenie micelarne ulega zmianom w obecności innych związków chemicznych, dlatego warto prześledzić wyniki dotychczasowych badań w tym zakresie.

Wpływ związków organicznych na wartość CMC surfaktantów jonowych stanowił przedmiot badań wielu naukowców. W pracy Zana i współpracowników⁵⁷ przedstawiono wyniki badań wpływu alkoholi liniowych od etanolu do heksanolu na wartość CMC bromków trimetyloamonowych. Do pomiarów zastosowano pomiary przewodności roztworów micelarnych (metoda konduktometryczna). Wyniki badań dla bromku ttradecylotrimetyloamonowego (TTAB) zebrano w poniższej tabeli:

⁵⁷ Zana R., Yiv S., Strazielle C., and Lianos P., *Journal of Colloid and Interface Science*, 80, 1981, 208

Tabela 2.1. Krytyczne stężenie micelarne TTAB w obecności alkoholi w temperaturze 25°C.⁵⁷

| Etanol | | Propanol | | Butanol | | Pentanol | | Heksanol | |
|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|
| C_A [mol/dm ³] | 10^3 CMC | C_A [mol/dm ³] | 10^3 CMC | C_A [mol/dm ³] | 10^3 CMC | C_A [mol/dm ³] | 10^3 CMC | C_A [mol/dm ³] | 10^3 CMC |
| 0 | 3.2 | | | | | | | | |
| 0.6 | 3.63 | 0.3 | 3.13 | 0.1 | 2.88 | 0.025 | 3 | 0.01 | 2.8 |
| 1.2 | 3.43 | 0.8 | 2.51 | 0.2 | 2.34 | 0.05 | 2.5 | 0.2 | 2.4 |
| 2.4 | 3.33 | 1.4 | 1.88 | 0.4 | 1.4 | 0.1 | 1.7 | 0.038 | 1.35 |
| 3.6 | 3.84 | 2.3 | 2.11 | 0.7 | 0.71 | 0.2 | 0.6 | | |
| 4.8 | 4.46 | 3.5 | 2.8 | 0.88 | 0.78 | | | | |

gdzie: C_A – stężenie molowe alkoholu, [mol/dm³].

Zauważono, iż alkohole dłuższe niż etanol obniżają wartość CMC bromku tetrade cylotrimetyloamonowego. Spadek wartości CMC jest większy dla bardziej hydrofobowych alkoholi. Interesujący wydaje się również wpływ obecności alkoholi na wartość CMC bromków trimetyloamonowych o innej długości łańcucha. Wyniki zestawiono w tabeli 2.2.:

Tabela 2.2. Krytyczne stężenie micelarne bromków trimetyloamonowych w obecności mieszaniny woda -alkohol⁵⁷

| n | H ₂ O | H ₂ O-1.18M Propanol | H ₂ O-0.5M Butanol | H ₂ O-0.15M Pentanol |
|----|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | CMC [mol/dm ³] | CMC [mol/dm ³] | CMC [mol/dm ³] | CMC [mol/dm ³] |
| 8 | 2.9*10 ⁻¹ | 1.58*10 ⁻¹ | 1.38*10 ⁻¹ | 1.44*10 ⁻¹ |
| 10 | 6.4*10 ⁻² | 3.8*10 ⁻² | 2.7*10 ⁻² | 3*10 ⁻² |
| 12 | 1.5*10 ⁻² | 8.5*10 ⁻³ | 5.3*10 ⁻³ | 5.6*10 ⁻³ |
| 14 | 3.4*10 ⁻³ | 1.9*10 ⁻³ | 9.6*10 ⁻³ | 1*10 ⁻³ |
| 16 | 8.5*10 ⁻⁴ | 4.6*10 ⁻⁴ | 1.6*10 ⁻⁴ | 2.1*10 ⁻⁴ |

gdzie: n – ilość atomów węgla w łańcuchu alkilowym surfaktantu, [-].

Zaobserwowano, iż krytyczne stężenie micelarne maleje wraz z długością łańcucha alkilowego bromków trimetyloamonowych. Jednocześnie zauważono, że propanol

i butanol w tak dobranym stosunku, jak jest to przedstawione w tabeli 2.2, obniżają CMC bromków w zbliżonym zakresie. Jedynie wartość CMC dla TTAB (n=14) znacznie się różni dla tych alkoholi. Rao i Ruckenstein⁵⁸ przedstawili w swojej pracy wyniki badań wpływu alkoholi na krytyczne stężenie micelarne dodecylosiarczanu sodu (SDS), (Tabela 2.3.). Podobnie jak w przypadku bromków trimetyloamonowych wartość CMC dla dodecylosiarczanu sodu spada w obecności alkoholi alifatycznych.

Tabela 2.3. CMC dodecylosiarczanu sodu (SDS) obecności alkoholi ⁵⁸

| 1-Butanol | | 1-Pentanol | | 1-Hexanol | | 1-Heptanol | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $10^3 C_A$ [mol/dm ³] | $10^3 CMC$ [mol/dm ³] | $10^3 C_A$ [mol/dm ³] | $10^3 CMC$ [mol/dm ³] | $10^3 C_A$ [mol/dm ³] | $10^3 CMC$ [mol/dm ³] | $10^3 C_A$ [mol/dm ³] | $10^3 CMC$ [mol/dm ³] |
| 0 | 8.01 | | | | | | |
| 43.74 | 6.96 | 15.41 | 6.86 | 2.683 | 6.90 | 0.735 | 7.54 |
| 116.90 | 5.32 | 31.15 | 5.70 | 5.584 | 5.70 | 1.918 | 6.89 |
| 204.40 | 4.18 | 64.45 | 4.17 | 9.227 | 4.50 | 3.178 | 6.45 |
| | | | | 12.918 | 3.85 | | |
| | | | | 26.200 | 2.00 | | |

Może to być spowodowane wbudowywaniem się molekuł alkoholu na powierzchni międzyfazowej micela-woda. Takie ułożenie cząsteczek alkoholu, powoduje zwiększenie średniej odległości między jonowym głowami surfaktantu oraz może redukować gęstość ładunku powierzchniowego miceli.

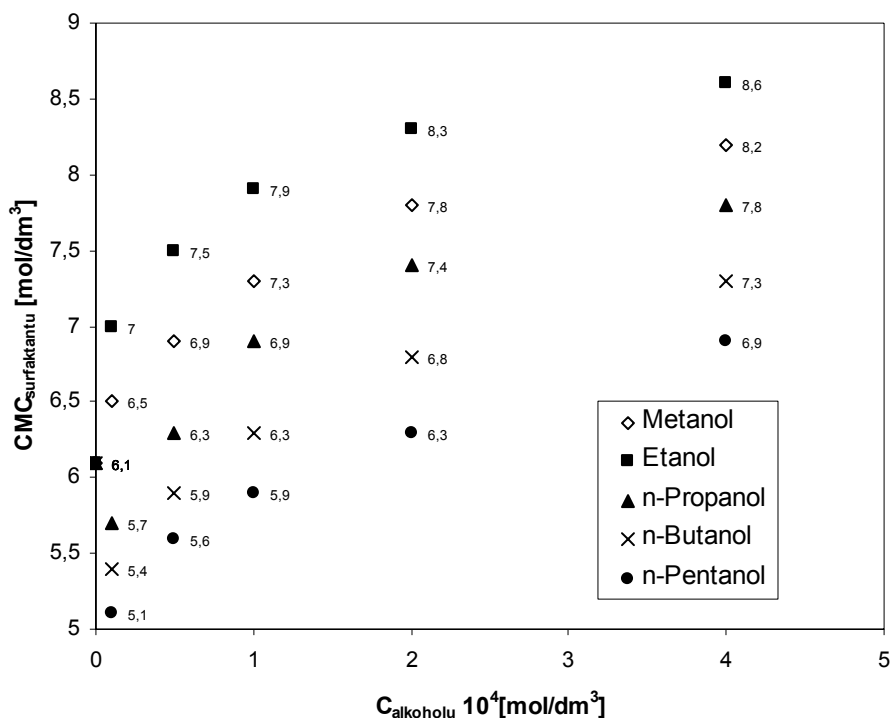
Akhter i współpracownicy⁵⁹ przebadali również wpływ alkoholi na wartość CMC surfaktantów z resztą sodową. Do pomiarów wybrano: kaprylan (C8), laurynian (C12), palmitynian (C16) i stearynian (C18) sodu, zastosowano metodę konduktometryczną oraz tensjometryczną. Roztwory surfaktantów przygotowano w formamidzie w obecności alkoholi alifatycznych. Przebadano również wpływ temperatury na wartość CMC. W pierwszej serii pomiarów zastosowano stałe stężenie alkoholi (0,1 M). Zaobserwowano, iż metanol oraz etanol ($C_{alk}=0,1$ M) zwiększają wartość CMC badanych surfaktantów. Alkohole cięższe: 1-propanol, 1-butanol oraz 1-pentanol o takim samym stężeniu obniżają wartość CMC badanych związków powierzchniowo-czynnych. Wpływ temperatury na

⁵⁸ Rao IV., and Ruckenstein E., „Micellization Behaviour in the Presence of Alcohols”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 113, 1986, 375.

⁵⁹ Akhter MS., Alawi SM., “The effect of organic additives on critical micelle concentration of non-aqueous micellar solutions”, *Colloids and Surfaces A*, 175, 2000, 311.

wartość CMC był w tym przypadku wszystkich surfaktantów jednakowy. Wzrost temperatury od 295 K do 308 K powodował wzrost wartości CMC, przy czym nie był on większy niż 20%.

Przebadano również wpływ wzrostu stężenia alkoholu na wartość CMC. 40-krotny wzrost stężenia alkoholu od 0,1 M do 4 M, przy stałej temperaturze 295 K powodował wzrost wartości CMC. Maksymalna różnicę zaobserwowano w przypadku stearynianu sodu oraz 1-propanolu. Wzrost CMC od wartości $5,7 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ dla 0,1 M 1-propanolu do $7,8 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ dla 4,0 M alkoholu (37%). Pozostałe wartości mieszczą się w zakresie od 10 do 20%. Wyniki dla stearynianu sodu przedstawiono na rysunku 2.9.



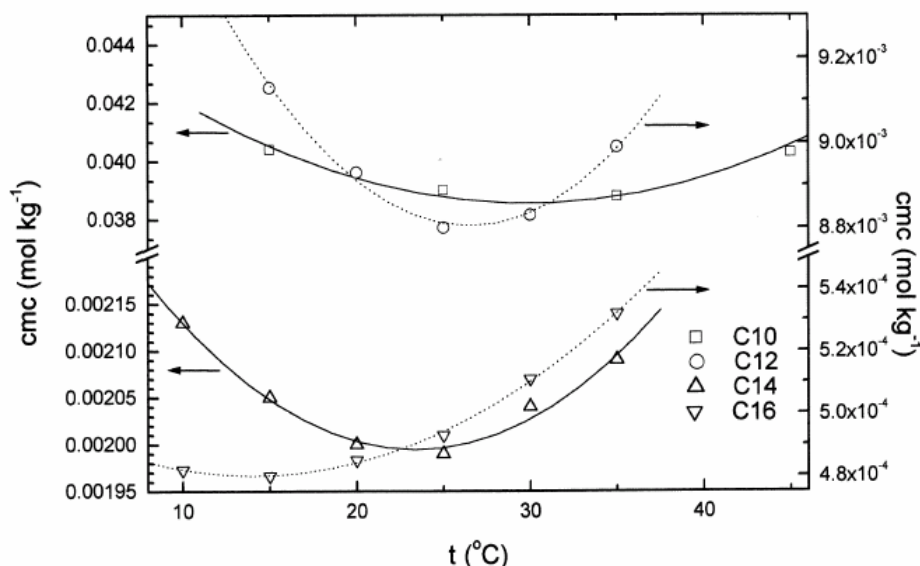
Rys.2.9. Wpływ alkoholi krytyczne stężenie micelarne stearynianu sodu w temperaturze 295 K,⁵⁹.

W pracy Nishikido i współpracowników⁶⁰ przedstawiono wyniki badań wpływu alkoholi na krytyczne stężenie micelarne niejonowych eterów polioksyetylenowego laurynianu metylu. Zauważono taki sam charakter zmian CMC, jak w pracy Akhtera.

Interesujący ze względów poznawczych i aplikacyjnych, wydaje się wpływ temperatury na wartość CMC. Gonzalez-Perez i współpracownicy⁶¹ zaprezentowali wyniki

⁶⁰ Nishikido N., Moroi Y., et al. "Effect of Alcohols on The Micelle Formation of Nonionic Surfactants in Aqueous Solutions", *Bulletin of Chemical Society of Japan* 47, 1974, 2634.

badania wpływu temperatury na CMC chlorków: decylo- (C10BCl), dodecylo- (C12BCl), tetradecylo- (C14BCl) oraz heksadecylo- dimetylobenzyloamonowych (C16BCl). Wartość CMC wyznaczono w zakresie 10 ÷ 35°C, używając metody konduktometrycznej. W pracy zebrano również wyniki badań innych autorów, a wyniki przedstawiono w formie graficznej (rys. 2.10.).

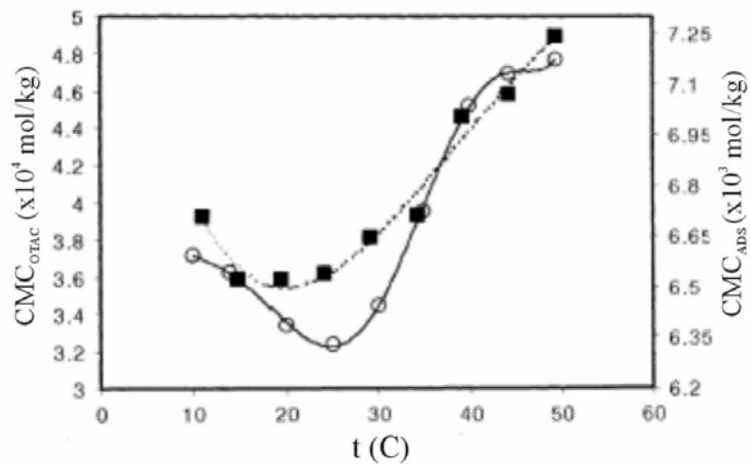


Rys. 2.10. Wpływ temperatury na wartość CMC chlorków alkylodimetylobenzyloamonowych (C10-, C12-, C14-, C16-, BCl) ⁶¹.

Dla większości opisanych w literaturze zaobserwowano typowy przebieg krzywych CMC = f(t). Wartości wykazują charakterystyczne minimum, przy czym należy zaznaczyć, że jego położenie zależy od długości łańcucha surfaktantu i przesuwa się w stronę wyższych temperatur ze spadkiem długości łańcucha surfaktantu. Potwierdzeniem powyższej tezy jest praca Kanga Kye-Honga i innych,⁶² w której przedstawiono wyniki badań konduktometrycznych dla kationowego surfaktantu chlorku oktadecylotrimetyloamonowego (OTAC) oraz anionowego dodecylosiarczanu amonu (ADS), (rys. 2.11.). Kształt krzywej jest zbliżony do litery U, z charakterystycznym minimum dla obu surfaktantów. Jednocześnie minimum wartości CMC występuje w okolicach temperatury normalnej tj. 298 K.

⁶¹ Gonzalez-Perez A., Czapkiewicz J., et al., „Micellar properties of long-chain alkyl dimethylbenzylammonium chlorides in aqueous solutions”, *Colloids and Surfaces A*, 193, 2001, 129.

⁶² Kang Kye-Hong, Kim Hong-Un, Lim Kyung-Hee, “Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic potentials of micellization of anionic ammonium dodecyl sulfate and cationic octadecyl trimethyl ammonium chloride”, *Colloids and Surfaces A*, 189, 2001, 113.



Rys. 2.11. Wpływ temperatury na wartość CMC wodnych roztworów OTAC oraz ADS⁶².
■ – punkty pomiarowe ADS, ○ – punkty pomiarowe OTAC.

Wartość CMC dla wszystkich surfaktantów jest ściśle związane ze zjawiskiem solubilizacji, które zostanie przedstawione w kolejnym rozdziale.

2.4. SOLUBILIZACJA

Solubilizacja oznacza zdolność do wchłaniania cząsteczek trudnorozpuszczalnych związków chemicznych (solubilizat) przez agregaty micelarne. W wyniku solubilizacji obserwuje się wzrost rozpuszczalności związków trudnorozpuszczalnych w danym środowisku, w obecności związków amfifilowych⁶³. W roztworach wodnych zawierających micelle, rozpuszczalność trudnorozpuszczalnych węglowodorów jest znacznie większa niż w czystym roztworze wodnym. Podobnie w roztworach organicznych, obecność odwróconych micel powoduje wzrost rozpuszczalności substancji polarnych takich jak: aminokwasy lub proteiny. Utworzone w ten sposób roztwory są izotropowe oraz trwałe termodynamicznie. Istnieje jednak w procesie solubilizacji granica nasycenia, która jest zależna od właściwości fizykochemicznych rozpuszczanego związku (solubilizatu) oraz surfaktantu.

Solubilizacja ma istotny wpływ na napięcie powierzchniowe roztworu, a w konsekwencji na CMC surfaktantu w roztworze. Badania wskazują, iż obecność hydrofobowych związków organicznych w wodnym roztworze związku powierzchniowo-czynnego powoduje obniżenie wartości napięcia powierzchniowego oraz CMC w stosunku do roztworów bez dodatków. Fakt ten tłumaczony jest wbudowaniem się dodatkowo na powierzchni woda-powietrze cząsteczek solubilizatu. Zauważono, iż spadek wartości CMC jest większy dla układów, w których są bardziej hydrofobowe związki organiczne. W takim układzie istnieje stan równowagi pomiędzy fazą wodną i micelarną. Cząsteczki solubilizatu dzielą się pomiędzy obie fazy, co jest wyrażone przez współczynnik podziału solubilizatu P:

$$P = \frac{x_m}{x_w} \quad (2.12)$$

gdzie: x_m – ułamek molowy solubilizatu w fazie micelarnej, [-],

x_w – ułamek molowy solubilizatu w fazie wodnej, [-],

⁶³ Nagarajan R., *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 1, 1996, 391.

Bardzo użytecznym parametrem jest również molowy współczynnik podziału MSR, wyrażony w innym sposób:

$$\text{MSR} = \frac{n_s}{n_{\text{agg}}} \quad (2.13)$$

gdzie: n_s – liczba cząsteczek solubilizatu w miceli, [-],

n_{agg} – liczba cząsteczek surfaktantu w miceli (średnia liczba agregacji), [-],

2.5. TEORIA SOLUBILIZACJI W AGREGATACH MICELARNYCH

Podstawą do sformułowania *a priori* teorii mikrostrukturalnych własności agregatów zawierających cząsteczki surfaktantu oraz solubilizatu były prace Chaiko i Nagarajana^{64,65}. Stężenie agregatu zawierającego „g” cząsteczek surfaktantu oraz „j” solubilizatu jest wyliczane z zależności:

$$x_{\text{gj}} = x_1^{\text{gf}^{j/g}} \exp\left[-\frac{g\Delta\mu_{\text{gj}}^0}{kT}\right] \quad (2.14)$$

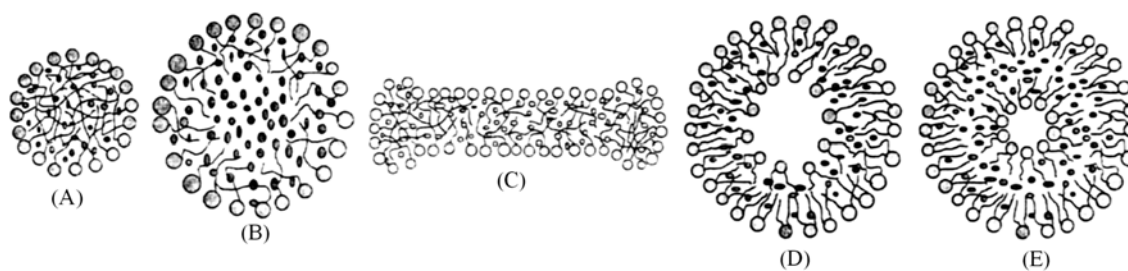
gdzie: x_1 – ułamek molowy wolnych surfaktantów, [-],

f – współczynnik nasycenia solubilizatu w wodzie, [-], jeśli roztwór jest nasycony solubilizatem $f=1$,

$\Delta\mu_{\text{gj}}^0$ – zmiana standardowego potencjału termodynamicznego, gdy „g” cząsteczek surfaktantu oraz „j” cząsteczek solubilizatu jest transportowane do wnętrza miceli.

⁶⁴ Chaiko MA., Nagarajan R., Ruckenstein E., „Locus of solubilization of benzene in surfactant micelles”. *J. Phys. Chem.* 88, 1984, 2916.

⁶⁵ Nagarajan R., Ruckenstein E., „Theory of surfactant self-assembly, a predictive molecular thermodynamic approach”. *Langmuir* 7, 1991, 2934



Rys. 2.12. Schematyczne warianty solubilizacji substancji hydrofobowych w agregatach micelarnych (opis w tekście)⁶⁶.

Na rys. 2.12. zostały przedstawione możliwe sposoby solubilizacji cząsteczek w micelach⁶⁶. Na rysunkach 2.12A, C i D solubilizat jest umiejscowiony bezpośrednio w sąsiedztwie łańcucha hydrofobowego miceli. Średnica miceli sferycznej (rys. 2.12A), średnica miceli cylindrycznej (rys. 2.12C), oraz połowa grubości miceli lamelarniej (rys. 2.12D) nie przekraczają długości łańcucha surfaktantu. Na rysunkach 2.12B i E zostały przedstawione przypadki, gdzie rozmiar miceli nie jest bezpośrednio ograniczony przez długość łańcucha surfaktantu. Solubilizat może być umiejscowiony wewnątrz miceli i tworzyć osobną fazę, natomiast średnica takich agregatów jest większa niż długość łańcucha pojedynczego surfaktantu.

Dla każdej ze struktur na rysunku 2.12., na wartość wyrażenia $\Delta\mu_{gj}^0$ (rów. 2.14) wpływają dodatkowe efekty fizykochemiczne towarzyszące solubilizacji: $(\Delta\mu_{gj}^0)_{tr}$ – zmiana potencjału chemicznego podczas transportu cząsteczek surfaktantu do agregatu, $(\Delta\mu_{gj}^0)_{def}$ – zmiana potencjału chemicznego upakowania łańcuchów surfaktantu lub ich deformacja wewnątrz agregatu, $(\Delta\mu_{gj}^0)_{int}$ – zmiana potencjału chemicznego tworzenia powierzchni międzyfazowej agregat/woda, $(\Delta\mu_{gj}^0)_{stermic}$ – oddziaływania pomiędzy grupami polarnymi na powierzchni międzyfazowej agregat/woda, wywołane poprzez odpychania steryczne, $(\Delta\mu_{gj}^0)_{dipole}$ – oddziaływania dipolowe w przypadku surfaktantów amfoterycznych, $(\Delta\mu_{gj}^0)_{ionic}$ – odpychania jonów w przypadku surfaktantów jonowych oraz $(\Delta\mu_{gj}^0)_{mix}$ – entropia i entalpia mieszania cząsteczek surfaktantów oraz solubilizatu w obrębie zakończenia łańcuchów hydrofobowych w miceli.

Solubilizacja związków organicznych oraz ich umiejscowienie w agregatach micelarnych została eksperymentalnie przebadana m.in. w pracach Moroi, Morusie,

⁶⁶ Nagarajan R., *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 1, 1996, 391.

Christiana^{67,68,69}. W pracach Moroi i Morusie po przebadaniu policyklicznych związków aromatycznych stwierdzono, że solubilizacja jest kontrolowana głównie przez oddziaływania hydrofobowe. Zauważono, że cząsteczki benzenu w przeciwieństwie do bardziej hydrofobowych: naftalenu, antracenu oraz pirenu, w micelach utworzonych z kwasu dodekanosulfonowego, są solubilizowane w pobliżu zewnętrznej części miceli. Gadelle i współpracownicy⁷⁰, używając chromatografii gazowej typu *head space*, przeprowadzili badania solubilizacji benzenu, toluenu i chlorobenzenu w micelach zbudowanych z alkilowych pochodnych siarczanu sodu. Autorzy zauważyli następujące zależności: solubilizacja benzenu rośnie ze wzrostem długości łańcucha surfaktantu, ilość związanego związku organicznego rośnie ze wzrostem jego masy molowej, zjawisko solubilizacji może dodatkowo obniżać temperaturę punktu Kraffa. Ponadto wzrost siły jonowej roztworu może prowadzić do wzrostu współczynnika podziału P, w zakresie, gdzie stężenie surfaktantu na niego nie wpływa.

Powyższe eksperymentalne obserwacje są zgodne z wynikami obliczeń semiteoretycznej korelacji dla MSR przedstawionej w pracy Chaiko i współpracowników⁷¹:

$$\text{MSR} = a \left[\frac{\sigma_{ow} v_o^{2/3}}{kT} \right]^{-b} \quad (2.15)$$

gdzie: a,b – dodatnie stałe zależne od cząsteczki surfaktantu, [-],

σ_{ow} – napięcie międzyfazowe w układzie solubilizat-woda, [N/m],

v_o – objętość molowa solubilizatu, [m³/mol],

k – stała Boltzmana, $k=1.38066 \cdot 10^{-23}$ [J/K],

T – temperatura absolutna, [K].

Preferencyjne położenie polarnych związków chemicznych w pobliżu granicy fazowej micela-woda obniża jej napięcie międzyfazowe.

⁶⁷ Moroi Y., Mitsunobu K., et al. *J. Phys. Chem.*, 99, 1995, 2376.

⁶⁸ Morusie T., Moroi Y., Shibata O., *J. Phys. Chem.*, 98, 1994, 12995

⁶⁹ Christian SD, Shamehorn JF., Trainer C., „*Solubilization in Surfactant Aggregates*” New York: Marcel Dekker, 1995, 384

⁷⁰ Gadelle F., Koros WJ., Shechter RS., *J. Colloid Interface Sci.*, 170, 1995, 57

⁷¹ Chaiko MA., Nagarajan R., Ruckenstein E., *J. Colloid Interface Sci.*, 99, 1984, 168

Abraham oraz Quina^{72,73,74,75} w swoich pracach przebadali solubilizację ponad 130 związków chemicznych w micelach SDS (dodecylosiarczan sodu), CPC (chlorek cetylopirydynowy) oraz CTAB (bromek heksadecylotrimetyloamonowy). Bazując na teorii LSER (ang. *linear solvation free energy relationship*) zaprezentowano ogólną zależność na stałą równowagi podziału pomiędzy fazę wodną i micelną K:

$$\log K = c + rR_2 + s\pi_2^H + a\Sigma\alpha_2^H + b\Sigma\beta_2 + vV_x \quad (2.16)$$

gdzie: K – stała równowagi podziału wyrażona w ułamkach molowych, jako jednostki stężenia,

R_2 – nadmiar refrakcji molowej,

π_2^H - dipolowość/polaryzowalność solubilizatu,

$\Sigma\alpha_2^H$ - ogólna lub efektywna kwasowość wiązań wodorowych solubilizatu,

$\Sigma\beta_2$ - ogólna lub efektywna zasadowość wiązań wodorowych solubilizatu,

V_x – objętość charakterystyczna McGowan’a solubilizatu,

c, r, s, a, b, v, - stałe wyrażające różnice pomiędzy właściwościami faz.

Powyższa korelacja jest prawdziwa tylko dla niskich stężeń solubilizatu w micelach. Nie może być natomiast zastosowana do obliczeń maksymalnej pojemności micel, zmian w wartości CMC surfaktantu, lub przewidywania kształtu lub rozmiaru agregatów. W celu wyznaczenia powyższych wartości należy korzystać z innych szczegółowych zależności opisujących te właściwości.

W pracy Eda i współpracowników⁷⁶ zaprezentowano wyniki solubilizacji alkoholi alifatycznych od 1-butanolu do 1-heptanolu w micelach DTAB, TTAB, CTAB (bromki

⁷² Abraham MH., Chada HS., et al., „Hydrogen bonding. Part 40. Factors that influence the distribution of solutes between water and sodium dodecylsulfate micelles“. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, 1995, 887.

⁷³ Abraham MH., Chada HS., Hydrogen bonding. Part 41. Factors that influence the distribution of solutes between water and hexadecylpyridium chloride micelles“. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, 1997, 1924.

⁷⁴ Abraham MH., Treiner C., et al., „Linear free energy relationship analysis of microemulsions electrokinetic chromatographic determination of lipophilicity“. *J. Chromatogr. A.*, 752, 1996, 243.

⁷⁵ Quina FH., Alonso EO., Farah JPS., „Incorporation of nonionic solutes into aqueous micelles: a linear solvation free energy relationship analysis“. *J. Phys. Chem.*, 99, 1995, 11708.

⁷⁶ Eda Y., Takisawa N., Shirahama K., „Solubilization of 1-alkohols in ionic micelles measured by piezoelectric gas sensors“. *Langmuir* 12, 1996, 325.

trimetyloamonowe, odpowiednio: dodecyłowy, tetradecylowy i heksadecylowy) oraz SDS (dodecylosiarczan sodu). Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy wnioskują, iż solubilizacja zachodzi głównie w warstwie palisadowej miceli w pobliżu granicy międzyfazowej micela-woda. Cząsteczki alkoholi są zorientowane w taki sposób, że grupy hydroksylowe są skierowane w kierunku wody, natomiast grupy alkilowe w kierunku wnętrza miceli. Ponadto zaobserwowano, że solubilizacja zachodzi łatwiej w micelach utworzonych przez SDS niż przez DTAB implikując możliwość tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy siarczanową grupą SDS-u oraz hydroksylową grupą alkoholi.

Interesujące wyniki solubilizacji orto- i para- podstawionych fenoli w micelach SDS zostały przedstawione w pracy Yogesh'a⁷⁷. Zaobserwowano, iż solubilizacja o-nitrofenolu jest termodynamicznie korzystniejsza niż w przypadku p-nitrofenolu. Cząsteczka o-nitrofenolu jest zlokalizowana w miceli w taki sposób, że dwie polarne grupy znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie głów surfaktantu, a pierścień aromatyczny zorientowany jest przeciwnie.

Sugeruje się, że mono-podstawione cząsteczki aromatyczne są zaabsorbowane przez micelle, w których polarna grupa jest skierowana do fazy wodnej^{78,79}. Fenol jest umiejscowiony w miceli w podobny sposób, jak opisano powyżej⁸⁰.

W przypadku, kiedy cząsteczka aromatyczna ma dwie grupy polarne podstawione w orientacji para-, jedna z tych grup (mniej hydrofobowa) zazwyczaj nie pozostaje w fazie wodnej. Alternatywnie prawdopodobny jest również przypadek, gdzie cząsteczka aromatyczna może znajdować się na powierzchni międzyfazowej micela-woda, a obie grupy są zorientowane w kierunku wody, kosztem zwiększonych interakcji pomiędzy pierścieniem a otaczającym micelę środowiskiem wodnym. Podobne zależności zaobserwowano w przypadku chlorofenoli.

⁷⁷ Yogesh P. Paraf, Sunil S. Bhagwat., "Interfacial effects in the solubilization of o-, p- substituted phenols". *Separation Technology*, 5, 1995, 207.

⁷⁸ Ganesh K.N., et al., „Solubilization sites of aromatic optical probes in micelles“, *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 4291.

⁷⁹ Magid L.J., et al., „Binding of phenol to inverted micelles and micro-emulsion aggregates“, *J. Phys. Chem.*, 85, 1981, 1434.

⁸⁰ Jacob J.J., Andersen R.A., and Watson T.R., “Interactions in phenol-SDS-water systems”, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1971, 23, 148.

Pochodne fenolu takie jak krezol lub wyższe alkilofenole zachowują się odmiennie niż nitrofenole lub chlorofenole. Zaobserwowano, iż p-krezol jest łatwiej solubilizowany niż o-krezol, a zdolność do solubilizacji rośnie ze wzrostem hydrofobowości cząsteczki.

Słuszność powyższego stwierdzeniem została potwierdzona w pracy Liu ⁸¹. Po przebadaniu chlorofenoli w micelach SDS, Brij 35 oraz Triton X-100 zauważono następującą zależność monotoniczną, co do zdolności do solubilizacji: 2,4,6- TCP > 2,4-DCP > 2,6-DCP > 2-CP. (Skróty oznaczają odpowiednio: TCP – trichlorofenol, DCP – dichlorofenol, CP – chlorofenol). Powyższa nierówność oznacza również malejącą hydrofobowość związków chemicznych. Ponadto rezultaty badań wskazują, iż solubilizacja w micelach jonowych rośnie ze wzrostem stężenia surfaktantu. Rezultaty badań wskazują również na to, iż solubilizacja jest mniej efektywna w micelach utworzonych przez niejonowe Brij 35 oraz Triton X-100. Osiąga ona w pewnym punkcie wartość maksymalną, powyżej której zwiększanie stężenia surfaktantu nie przekłada się na wzrost efektywności solubilizacji.

Postulaty teorii solubilizacji zostały również przedstawione w publikacji Yoshida oraz Moroi'a ⁸², gdzie założono monodispersyjność miceli oraz idealność układu ze względu na niskie stężenia indywidualnych chemicznych. Równowaga asocjacji monomerów surfaktantu (S^+), jonów przeciwnego znaku (G^-) oraz miceli ($M^{(n-m)^+}$) prowadzi do wyrażenia:

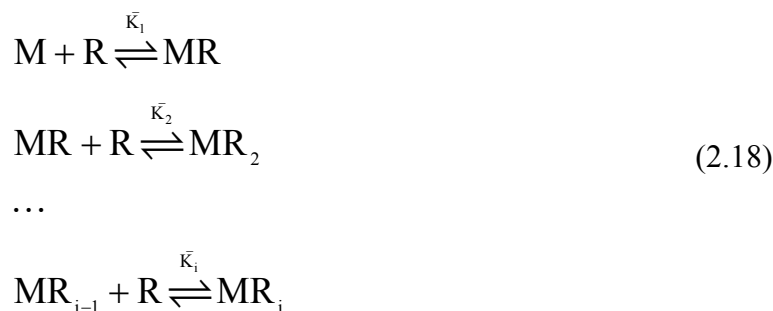


gdzie: K_n – stała równowagi tworzenia miceli.

Przyłączanie solubilizatu R do miceli M zachodzi zazwyczaj krokowo, więc równania na równowagę należy zapisać w sposób następujący:

⁸¹ Liu J.C., Chang P.S., „Solubility and adsorption behaviors of chlorophenols in the presence of surfactant”, *Wat. Sci. Tech.*, 35, 1997, 123.

⁸² Yoshida N., Moroi Y., „Solubilization of Polycyclic Aromatic Compounds into n-Decyltrimethylammonium Perfluorocarboxylate Micelles”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 232, 2000, 33



gdzie: MR_i – „i” cząsteczek solubilizatu R połączonych z micelą M, [-].

\bar{K}_i - stała asocjacji pomiędzy monomerem solubilizatu R oraz agregatem MR_{i-1} .

Równania (2.18) i (2.19) prowadzą do zależności na całkowite stężenie miceli $[M_t]$, całkowite molowe stężenie solubilizatu $[R_t]$ oraz średnią liczbę cząsteczek solubilizatu \bar{R} w miceli, w przypadku, gdy stosują się one do rozkładu statystycznego Poisson’a^{83,84,85,86}:

$$\frac{[R_t] - [R]}{[R]} = \bar{K}_1 [M_t] = \frac{\bar{K}_1}{n} (C_t - CMC)
 \tag{2.19}$$

$$\bar{R} = \frac{[R_t] - [R]}{[M_t]} = \bar{K}_1 [R]
 \tag{2.20}$$

$$[M_t] = K_n [S]^n \left[1 + \sum_{i=1}^m \left(\prod_{j=1}^i \bar{K}_j \right) [R]^j \right] = \frac{C_t - CMC}{n}
 \tag{2.21}$$

$$[R_t] = [R] + K_n [S]^n \sum_{i=1}^m i \left(\prod_{j=1}^i \bar{K}_j \right) [R]^i
 \tag{2.22}$$

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^m i \left(\prod_{j=1}^i \bar{K}_j \right) [R]^i}{\left[1 + \sum_{i=1}^m \left(\prod_{j=1}^i \bar{K}_j \right) [R]^i \right]}
 \tag{2.23}$$

⁸³ Moroi Y., *J. Phys. Chem.*, 84, 1980, 2186.

⁸⁴ Morusie T., Moroi Y., Shibata O., *J. Phys. Chem.*, 98, 1994, 12995.

⁸⁵ Almegren M., Grieser F., Thomas JK., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1979, 279.

⁸⁶ Moroi Y., Morusie T., Take-uchi M., Shibata O., „Solubilization of arena and n-Alkylbenzenes into ionic surfaktant micelles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 109, 1996, 201.

gdzie: m – maksymalna liczba cząsteczek solubilizatu w miceli,

n – średnia liczba agregacji miceli, [-],

[R] – ogólne stężenie monomerów solubilizatu w fazie wodnej, [mol/dm³].

Lewa strona (2.19) jest stosunkiem stężenia molekuł solubilizatu w miceli do ogólnego stężenia w fazie wodnej. Stosunek ten jest proporcjonalny do stężenia surfaktantu w fazie micelarnej, wyrażony różnicą ($C_t - CMC$).

W dotychczasowych rozważaniach koncentrowano się na solubilizacji w micelach jonowych w środowisku wodnym. Takie agregaty mają polarne głowy usytuowane na zewnątrz, natomiast łańcuchy hydrofobowe do środka. Przeciwna sytuacja ma miejsce w micelach odwróconych, obecnych w niepolarnych rozpuszczalnikach. Polarna powierzchnia agregatu znajduje się wewnątrz miceli, łańcuchy hydrofobowe tworzą zewnętrzną powierzchnię. Dodatkowo zakłada się, że do utworzenia stabilnej miceli odwróconej konieczna jest obecność wody, która znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie polarnych zakończeń molekuł surfaktantu. Większość prac pojawiających się w literaturze koncentruje się na solubilizacji protein w micelach odwróconych. Obecnie ten zakres badań bardzo szybko się rozwija ze względu na potencjalne zastosowania micel odwróconych w biokatalizie w środowisku niewodnym^{87,88} oraz w selektywnej separacji białek^{89,90}.

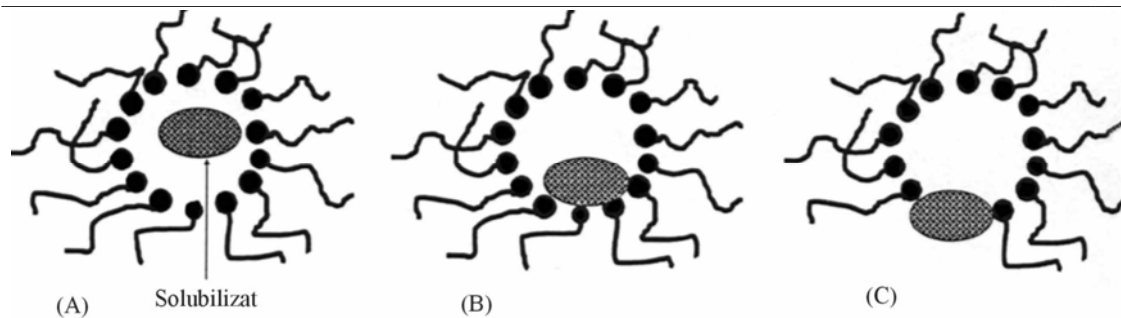
W pracach wykazano, iż solubilizacja białek jest funkcją zawartości wody, wielkości miceli, temperatury, punktu izoelektrycznego białka oraz jego hydrofobowości, pH, właściwości oraz stężenia surfaktantu etc. Prawdopodobne rozmieszczenie molekuł, w tym również białek w micelach odwróconych zostało zaprezentowane na rys. 2.13.

⁸⁷ Lisi PL., Giomini M., Pileni MP., Robinson BH., „Reverse micelles as host for proteins and small molecules”, *Biochim. Biophys. Acta*, 947, 1988, 209.

⁸⁸ Shield JW., Ferguson HD., et al., “Enzymes in reverse micelles as catalysts for organic-phase synthesis”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 1986, 603.

⁸⁹ Goklen KE., Hatton TA., „Protein extraction using reverse micelles”, *Biotechnology Progress*, 1, 1985, 69.

⁹⁰ Pires MJ., Aires-Barros MR., Cabral JMS., „Liquid-liquid extraction of proteins with reversed micelles”, *Biotechnology Progress.*, 12, 1996, 290.



Rys. 2.13. Prawdopodobne położenie solubilizatu w micelach odwróconych ⁹¹

Związki chemiczne o charakterze hydrofilowym mogą być zlokalizowane w środkowej części miceli w bezpośrednim sąsiedztwie cząsteczek wody (rys. 2.13A). Należy jednak zaznaczyć, że są one w postaci zdysocjowanej. Proteiny powierzchniowo-czynne mogą zostać zaabsorbowane w pobliżu polarnych grup surfaktantu (rys. 2.13B), a białka hydrofobowe w pobliżu łańcuchów hydrofobowych agregatu (rys. 2.13C) ⁹¹.

W pracy Kawakami oraz Dungan ⁹² zaprezentowano wyniki badań solubilizacji dwóch białek mlecznych α -laktoalbuminy oraz β -laktoglobuliny w micelach AOT (Aerosol OT) w funkcji pH oraz siły jonowej. Mimo, że AOT jest surfaktantem jonowym, jego budowa predestynuje do tworzenia micel odwróconych w fazie wodnej. Zaobserwowano, iż maksymalna solubilizacja białek zachodzi przy wartości pH powyżej ich punktu izoelektrycznego. Oddziaływania elektrostatyczne nie mogą odgrywać w tym przypadku decydującej roli w procesie solubilizacji, ponieważ białko oraz surfaktant nie są przeciwnie naładowane. Inne badania wskazują na to, iż proteiny hydrofilowe są najlepiej solubilizowane przy wartościach pH roztworu poniżej punktu izoelektrycznego ⁴⁵.

W trakcie przeprowadzonych badań okazało się również, że ilość wody zawartej wewnątrz micel odwróconych jest liniowo zależna od ilości białka zaabsorbowanego w miceli. Na tej podstawie wyciągnięto wniosek, iż proteiny mogą odgrywać rolę kosurfaktantów i dzięki temu poszerzać powierzchnię międzyfazową micela-woda. Solubilizacja białek w micelach odwróconych jest kontrolowana nie tylko przez oddziaływania elektrostatyczne. Znaczący wpływ mają również oddziaływania hydrofobowe, podobnie jak w przypadku agregatów klasycznych.

⁹¹ Nagarajan R., „Solubilization by amphipilar aggregates”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2, 1997, 282.

⁹² Kawakami LE., Dungan SR., „Solubilization properties of α -lactalbumin and β -lactalbumin in AOT-isooctane reversed micelles”, *Langmuir* 12, 1996, 4073.

W pracy Kawakami⁹³ badano solubilizację białka CTN (*ang.* α -chymotrypsinogen) w micelach AOT. Zauważono dwa etapy ekstrakcji do wnętrza agregatów. W pierwszym szybkim etapie następuje adsorpcja cząsteczek AOT na powierzchni CTN, spowodowana przez oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy anionami AOT oraz kationami CTN. Etap ten jest bezpośrednio odpowiedzialny za transport białka do fazy organicznej. W drugim wolnym etapie następuje również adsorpcja AOT na powierzchni CTN, która jest spowodowana oddziaływaniami hydrofobowymi, związanymi ze zmianą właściwości białka. Słabe oddziaływania pomiędzy kroplami mikroemulsji, utworzonej przez AOT oraz CTN, odgrywają znaczącą rolę w procesie solubilizacji.

W pracy Guha⁹⁴ opisano solubilizację naftalenu, fenantrenu oraz pirenu w micelarnym roztworze Tritonu X-100. Po przebadaniu mieszanin złożonych z wymienionych związków organicznych zaobserwowano, iż naftalen w obecności fenantrenu wykazuje mniejszą zdolność do wbudowywania się w micelle odwrócone. Podobną zależność zauważono w przypadku mieszaniny pirenu w obecności naftalenu. Powyższe zależności tłumaczy się w następujący sposób: jeśli związki chemiczne obecne w roztworze micelarnym konkurują ze sobą o lokalizację we wnętrzu miceli, dochodzi do zmniejszenia solubilizacji jednego z nich⁹⁵. Bardziej hydrofobowe związki chemiczne: fenantren oraz piren prawdopodobnie utrudniają wbudowywanie się naftalenu do wnętrza micel. Zauważono również, że jeśli udział pojedynczego związku chemicznego jest w przybliżeniu stały w pobliżu łańcucha miceli, to w zasadzie dodatkowe związki nie wpływają na jego solubilizację. Sugeruję się również, iż mniej hydrofobowe związki, takie jak benzen, biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych z wodą, co przypuszczalnie ułatwia ich solubilizację na powierzchni międzyfazowej micela-woda⁹⁶. Wykazano również, że solubilizacja komponentów z mieszaniny wieloskładnikowej różni się od solubilizacji jednoskładnikowej i obliczenia dla pojedynczych składników nie mogą być uogólniane na inne przypadki.

⁹³ Kawakami K., Harada M., Adachi M., Shioi A., „Mechanism of protein solubilization in sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate water-oil microemulsion”, *Colloid and Surfaces*, 109, 1996, 217.

⁹⁴ Guha S., Jaffe PR., and Peters CA., ” Solubilization of PAH Mixtures by a Nonionic Surfactant”, *Environmental Science and Technology*, 32, 1998, 930.

⁹⁵ Chaiko MA., Nagarajan R., Ruckenstein E., *Journal of Colloids and Interface Science*, 99, 1984, 168.

⁹⁶ Suzuki S., Green PG., Bumgarner RE., Dasgupta S., Goddard WA., Blake G., *Science*, 257, 1992, 942.

W publikacji Pennela i zespołu ⁹⁷ przebadano wpływ właściwości surfaktantów oraz czynników środowiskowych na proces solubilizacji dodekanu, tetra-chloroetyleny (PCE), oraz 1,2 – dichlorobenzenu (DCB) w roztworach niejonowych związków powierzchniowo-czynnych. Zastosowano surfaktanty zestawione w tab.2.4. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów wyciągnięto następujące wnioski: solubilizacja i rozpuszczalność badanych związków organicznych rośnie liniowo ze wzrostem stężenia surfaktantów (w przebadanym zakresie 0-160g/dm³).

Tab. 2.4. Surfaktanty zastosowane w badaniach w pracy ⁹⁸

| Nazwa handlowa | Wzór chemiczny | CMC [mg/dm ³] |
|-----------------|--|---------------------------|
| Witconol 2722 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ C ₆ O ₄ (CH ₂ CH ₂ O) ₂₀ | 13 |
| Witconol SN-120 | C ₁₀₋₁₂ H ₂₁₋₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₉ H | 54 |
| Tergitol NP-15 | C ₉ H ₉ (C ₆ H ₄)O(CH ₂ CH ₂ O) ₄₀ H | 97 |

Zauważono, że rozpuszczalność dodekanu w obecności w/w surfaktantów o stężeniu około 50g/dm³ jest w przybliżeniu 6 rzędów większa niż w czystej wodzie. Obrazuje to potencjał, jaki noszą w sobie związki niejonowe np. przy wspomaganie oczyszczania gleb z pochodnych chlorowych używając techniki polegającej na przemywaniu złoża roztworem surfaktantów⁹⁸. Zaobserwowano również w tej samej pracy, że surfaktant o najmniejszym CMC spośród badanych, wykazał największą zdolność do solubilizacji związków organicznych. Efekt ten tłumaczony jest największą długością łańcucha alkilowego (18) oraz największą liczbą grup etoksylowych (20). Dlatego też, stosowanie surfaktantów z długimi łańcuchami alkilowymi jest korzystne. Spośród omawianych związków chemicznych większą solubilizację zaobserwowano dla PCE niż dla dodekanu. Sugeruje się, że nasycone węglowodory aromatyczne są solubilizowane w pobliżu łańcuchów hydrofobowych miceli, a spolaryzowane węglowodory mogą dzielić się pomiędzy głowy etoksyłowe oraz pomiędzy łańcuch hydrofobowy.

⁹⁷ Pennell KD., Adinolfi AM., Abriola LM., and Diallo MS., "Solubilization of Dodecane, Tetrachloroethylene and 1,2-Dichlorobenzene in Micellar Solutions of Ethoxylated Nonionic Surfactants", *Environmental Science and Technology*, 31, 1997, 1382

⁹⁸ Penell KD., Abriola LM., Weber WJ., *Environmental Science and Technology*, 27, 1993, 2332.

Przedstawione powyżej przykłady badań nad zjawiskiem solubilizacji nie uwzględniają ilościowego podejścia do zagadnienia podziału substancji solubilizowane pomiędzy fazę wodną i micelną. Dlatego w dalszej części pracy kluczowym wydaje się szczegółowe omówienie tego zagadnienia.

2.6. PODZIAŁ ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH POMIĘDZY AGREGATY MICELARNE ORAZ FAZĘ WODNĄ

Związek chemiczny dodany do wodnego roztworu surfaktantu o stężeniu wyższym od krytycznego stężenia micelnego dzieli się pomiędzy roztwór a istniejące w roztworze micelle osiągając stan równowagi. Należy zaznaczyć, że związki chemiczne solubilizujące w micelach mogą zmieniać krytyczne stężenie micelarne. Współczynnik podziału „P” - (Rów. 2.12), daje się łatwo wyznaczyć wykorzystując pomiary CMC surfaktantu. Istniejące teorie dotyczące równowagi fazowej mogą być formalnie podzielone na dwie grupy: a) podejście konwencjonalne opierające się na potencjale chemicznym oraz b) opierające się na potencjale elektrochemicznym⁹⁹.

Klasyczne podejście, zaproponowane przez de Lisi¹⁰⁰, zakłada, że surfaktant jest całkowicie zdysocjowany na jony oraz wartość CMC jest rozpuszczalnością monomerów w stanie nasycenia. Zaniedbując współczynniki aktywności, opierając się na modelu pseudofazowym, autorzy wyprowadzili zależność ujmującą wartości CMC dla czystego układu oraz w obecności solubilizatu w funkcji współczynnika podziału „P”:

$$\log \frac{CMC_w}{CMC_{w,N}} = \frac{1}{2} \left[k_N + \frac{P(1+\beta)M_w}{2.303} \right] m_N \quad (2.24)$$

gdzie: CMC_w – krytyczne stężenie micelarne surfaktantu bez obecności solubilizatu N, [mol/dm³],

$CMC_{w,N}$ – krytyczne stężenie micelarne surfaktantu, gdy obecny jest solubilizatu N o stężeniu molowym m_N , [mol/dm³],

m_N – stężenie molowe solubilizatu w roztworze, [mol/dm³],

k_N – stała Setchenow’a wyrażona w skali ułamka molowego, [-],

β – stopień dysocjacji przeciwjonu w miceli, [-],

M_w – masa molowa wody, [g/mol].

⁹⁹ Treiner C. „The partitioning of Neutral Solutes Between Micelles and Water...” in “*Solubilization in Surfactant Agregates*” edited by Christian SD., Scamehorn JF., *Marcel Dekker, Inc.* New York 1995.

¹⁰⁰ De Lisi R., Liveri VT., et al. *J. Solution Chem.*, 15, 1986, 23.

Powyższa zależność upraszcza się dla surfaktantów niejonowych, ($\beta=0$ oraz współczynnik przed równaniem jest równy 1) do następującej postaci:

$$\log \frac{\text{CMC}_w}{\text{CMC}_{w,N}} = K_M m_N \quad (2.25)$$

gdzie: K_M – stała, [dm^3/mol].

Stała Setchenow’a k_N może przyjmować wartość dodatnią lub ujemną (efekt wysalania). Dla surfaktantów jonowych w obecności związków organicznych może być wyliczona ona z empirycznej zależności przedstawionej w publikacji Treinera:¹⁰¹:

$$k_N = 0.637 - 0.014n\{\text{CH}_2\} - 0.1464R \quad (2.26)$$

gdzie: n – liczba grup metylenowych w alikilowym łańcuchu surfaktantu, [-],

R – średnica sferyczna (*ang. hard-sphere diameter*), związku organicznego, która może być wyliczona z objętości van der Waals’a, [m],

Powyższe równania są poprawne dla niskich stężeń solubilizatu w miceli. Zastosowanie tych równań do obliczeń współczynnika podziału „P” wymaga wyznaczenia stałej Setchenow’a.

Wspomniani powyżej autorzy stosując identyczne założenia z wyjątkiem tego, iż oddziaływania solubilizatu z micelą są opisane przez prawo działania mas, otrzymali następujące równanie:

$$\log \frac{\text{CMC}_w}{\text{CMC}_{w,N}} = \frac{1}{2} \left[k_N + \frac{(1 + \beta)P}{2.303(1 + Pm_N)} \right] m_N \quad (2.27)$$

Mijnlieff¹⁰² oraz Hall¹⁰³, zakładając idealność roztworu, a także brak dodatku soli, niezmiennosc współczynnika dysocjacji surfaktantów w miceli, stałość temperatury,

¹⁰¹ Treiner C., *Journal of Colloids and Interface Science*, 90, 1982, 444.

¹⁰² Mijnlieff P.F., *Journal of Colloids and Interface Science*, 33, 1970, 255.

¹⁰³ Hall DG., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 68, 1972, 1439.

ciśnienia oraz wartości CMC przy danym stężeniu solubilizatu dla surfaktantów z jednym łańcuchem alkilowym i jedną głową polarną, wyprowadzili następujące równanie wyrażające zależność CMC od stężenia molowego solubilizatu m_N :

$$\left[\frac{\Delta \ln CMC}{\Delta m_N} \right]_{T,p,CMC} = \frac{1}{2} \frac{P}{1-a} \quad (2.28)$$

gdzie: a – desorpcja jonów wspólnych z miceli do roztworu.

Kolejne interesujące podejście zaproponowali Motomura i współpracownicy¹⁰⁴. Założyli, iż agregat micelarny jest osobną fazą (fazą micelarną) o właściwościach takich, jak zaadsorbowany film na powierzchni cieczy. Taka interpretacja miceli pozwoliła uniknąć kłopotliwego wyznaczenia stopnia dysocjacji jonowych surfaktantów w miceli. Wyliczono ułamek molowy solubilizatu w fazie micelarnej $x_{N,m}$:

$$x_{N,m} = \bar{x}_N \delta \frac{CMC M_w - \bar{x}_s D}{\bar{x}_s (1 + \bar{x}_s \bar{x}_N D (1 - \delta) + \delta CMC M_w)} \quad (2.29)$$

gdzie:

$$D = 2.303 K_M \left[\frac{1000 CMC}{1 - (m_N / (m_N + 1000 CMC))^2} \right] \quad (2.30)$$

$$\bar{x}_N = \frac{x_N (1 + M_w CMC)}{x_N + M_w CMC}, \quad x_N = \frac{n_N}{n_w + n_s + n_N} \quad (2.31)$$

$$(2.32)$$

$$\bar{x}_s + \bar{x}_N = 1, \quad P = \frac{x_{N,m}}{x_N} \quad (2.33)$$

$$(2.34)$$

gdzie; $x_{N,m}$ - ułamek molowy solubilizatu N w fazie micelarnej, [-],

x_N – ułamek molowy solubilizatu N w fazie wodnej, [-],

x_s – ułamek molowy surfaktantu w miceli, [-],

¹⁰⁴ Motomura K., Yamanaka M., et al., *Journal of Colloids and Interface Science*, 262, 1984, 948.

-
- m_N – stężenie molowe solubilizatu w fazie wodnej, [mol/dm³],
 n_N – liczba moli solubilizatu w fazie wodnej, [mol],
 n_w – liczba moli wody w fazie wodnej, [mol],
 n_s – liczba moli surfaktantu w fazie wodnej, [mol],
 P – współczynnik podziału solubilizatu pomiędzy fazę micelną a wodną, [-],
 M_w – masa molowa wody, [g/mol],
 δ - liczba kationów i anionów w układzie, [-].

Założeniem tego modelu jest przyjęcie, iż układ dwóch faz: micelarnej i wodnej jest układem idealnym. Mimo takiego uproszczenia, zaletą modelu jest uwzględnienie zmiany wartości CMC surfaktantu w obecności solubilizatu N oraz zmiany wartości współczynnika podziału P wraz ze stężeniem solubilizatu, co ma miejsce w większości rzeczywistych przypadków.

Tworzenie potencjału elektrycznego przez micelle zostało po raz pierwszy uwzględnione w modelu Shirahamy i Kashiwabara ¹⁰⁵. Potencjał elektryczny naładowanych powierzchni miceli obliczono numerycznie, stosując rozwiązanie równania Poisson’a-Boltzmann’a przy wykorzystaniu danych eksperymentalnych. Ponadto uwzględniono wartości współczynników aktywności dla alkoholi alifatycznych, oraz zmiany standardowej energii swobodnej. Końcowa zależność została sformułowana w formie równania różniczkowego, przy założeniu, że potencjał standardowy jest niezależny od stężenia solubilizatu:

$$\frac{d \ln CMC}{dx_{N,m}} = \Theta P \quad (2.35)$$

gdzie: Θ - stała wyznaczana eksperymentalnie, określająca oddziaływania pomiędzy surfaktantem a solubilizatem (*ISA, ang. Interaction of Surfactant and Additive*).

Wartość stałej Θ wyznaczona dla NaDS (decylosiarczan sodu) oraz alkoholi alifatycznych od 1-butanolu do 1-heptanolu wynosi -2.15. Dla tych samych związków

¹⁰⁵ Shirahama K., Kashiwabara T., *Journal of Colloids and Interface Science*, 36, 1971, 65.

chemicznych Hayase ¹⁰⁶, wyliczył wartość stałej Θ i wynosi ona -0.82. Wyliczenie wartości Θ nastęca wiele trudności z rozwiązywaniem równania Poisson’a-Boltzmann’a, a w szczególnie kłopotliwe jest wyznaczenie gęstości ładunku powierzchniowego. Pewnym ułatwieniem jest rozwiązanie zaprezentowane w pracy Shinoda i zespołu ¹⁰⁷. Stałą Θ wyprowadzili jako:

$$\Theta = \frac{1}{2} \left[\beta + 3 - 2 \left(\frac{\Delta \ln \beta}{\Delta x_{N,m}} \right) \right] \quad (2.36)$$

Wzór ten tłumaczy fizyczne znaczenie stałej Θ . Jest ona proporcjonalna do stopnia dysocjacji miceli β oraz jego zmiany przy dodatku solubilizatu. Jeśli zmiana gęstości ładunku powierzchniowego wraz z dodatkiem solubilizatu jest relatywnie mała, to równanie (2.36) upraszcza się do postaci:

$$\Theta = \frac{1}{2} (1 + \beta) \quad (2.37)$$

Abu-Hamdiyyah i współpracownicy ^{108,109,110,111} zastosowali empiryczne podejście do obliczenia współczynnika podziału P pomiędzy fazę wodną i micelną. W pracach wykazano, iż zmiana stopnia dysocjacji miceli w obecności solubilizatu jest liniową funkcją zmiany wartości CMC surfaktantu. Ostateczna zaprezentowana zależność ma następującą postać:

$$\ln P = \left\{ \ln \left[- \frac{dCMC}{dx_{N,m}} \left(\frac{55.5}{CMC_w} \right) \right] \right\} - \ln \Theta \quad (2.38)$$

¹⁰⁶ Hayase K., Hayano S., *Journal of Colloids and Interface Science*, 63, 1978, 446

¹⁰⁷ Shinoda K., Nagakawa T., Tamamushi B., and Isemura T., in *Colloidal Surfactants*, Academic Press, 1963.

¹⁰⁸ Abu-Hamdiyyah M., and El-Danab C., *J. Phys. Chem.*, 87, 1983, 5443.

¹⁰⁹ Abu-Hamdiyyah M., and Rahman AI., *J. Phys. Chem.*, 89, 1985, 23377.

¹¹⁰ Abu-Hamdiyyah M., *J. Phys. Chem.*, 90, 1986, 1345.

¹¹¹ Abu-Hamdiyyah M., and Rahman AI. *J. Phys. Chem.*, 91, 1987, 1530.

Wyznaczanie współczynnika podziału „P” z powyżej zaprezentowanych równań matematycznych wiąże się z koniecznością znajomości CMC surfaktantu w obecności związku solubilizowanego oraz stopnia dysocjacji miceli β . Wartości te daje się łatwo wyznaczyć w pojedynczym eksperymencie, używając metody konduktometrycznej (opisane w rozdziale 2.1), gdzie współczynnik kierunkowy prostej powyżej punktu CMC jest wartością β . Użyteczna może być również metoda potencjometryczna z membranami jonoselektywnymi. Należy jednak zauważyć, że daje ona większe wartości stopnia dysocjacji β ¹¹². Zaobserwowano, iż stopień dysocjacji miceli spada z dodatkiem substancji polarnych. Niepolarne związki organiczne nie wpływają znacząco na wartość β .

Interesujące jest porównanie między sobą technik pomiarowych zastosowanych do wyznaczenia współczynnika podziału „P”. W tabeli 2.5. przedstawiono wyniki obliczeń współczynnika podziału P, wyrażonego w ułamkach molowych butanolu w micelach NaDS (decylosiarczan sodu) w temperaturze 25°C i dla takich samych stosunkach stężeń składników. Zauważono dużą zgodność otrzymanych wyników w większości zastosowanych metod. Jedynie wartości P otrzymane z pomiarów NMR są znacząco mniejsze od pozostałych oraz wartość otrzymana przy użyciu metody kalorymetrycznej jest większa od średniej¹¹³.

¹¹² Zana R., Yiv S., Strazielle C., and Lianos C., *J. Colloid Interface Sci.*, 80, 1981, 208.

¹¹³ Treiner C., „The partitioning of Neutral Solutes Between Micelles and Water as Deduced from CMC Determinations” in „*Solubilization in Surfactant Agregates*”, edited by Christian SD., and Scamehorn JF., Marcel Dekker, Inc., New York 1995.

Tab. 2.5. Wartości współczynników podziału wyznaczone bazując na różnych technikach pomiarowych.

| P | Metoda pomiaru | Literatura |
|----------|-----------------------|-------------------|
| 305 | Konduktometria | 114 |
| 276 | Konduktometria | 115 |
| 322 | Gęstość | 116 |
| 346 | Potencjometria | 117 |
| 300 | Chromatografia gazowa | 118 |
| 134 | NMR | 119 |
| 513 | Kalorymetria | 120 |
| 250 | Punkt Krafft'a | 121 |

W pracy Rao i Ruckstein'a¹²² porównano rozważania teoretyczne dotyczące wartości liczbowej współczynnika podziału „P” z otrzymanymi w trakcie eksperymentu. W pracy teoretycznie przewidziano spadek wartości P ze wzrostem stężenia solubilizatu w miceli. Dane eksperymentalne dla układu SDS – 1-butanol w zakresie większych stężeń pokrywają się z teorią. W zakresie niskich stężeń zaobserwowano, iż obliczone wartości teoretyczne współczynnika podziału P są znacznie mniejsze niż otrzymane w eksperymencie. Wyniki zaprezentowane w pracy Treinera i współpracowników¹²³, otrzymane metodą GC dla układu SDS – 1-pentanol są również zgodne z rozważaniami teoretycznymi. W pracach Treinera, Abu-Hamdiyyaha oraz Miyashita^{124,125,126}, dla większości rozważanych przypadków dla układów SDS – alkohol alifatyczny

¹¹⁴ Perez-Villar V., Mosquera V., Garcia M., et al., *Colloid Polym. Sci.*, 268, 1990, 965.

¹¹⁵ Treiner C., and Mannebach MH., *J. Colloid Interface Sci.*, 118, 1987, 244.

¹¹⁶ Manabe M., Shirahama K., Koda M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 1976, 2904.

¹¹⁷ Manabe M., Kawamura H., Kondo S., Kojima M., and Tokunaga S., *Langmuir*, 6, 1990, 1596.

¹¹⁸ Hayase K., Hayano S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 1977, 83.

¹¹⁹ Marangoni D., and Kwak JCT., *Langmuir*, 7, 1991, 2083.

¹²⁰ De Lisi R., Genova C., and Livieri VT., *J. Colloid Interface Sci.*, 95, 1983, 428.

¹²¹ Kaneshina S., Kamaya H., and Ueda I., *J. Colloid Interface Sci.*, 83, 1981, 589.

¹²² Rao IV., and Ruckstein E., „*Micellization Behaviour in the presence of Alkohols*”, *J. Colloid Interface Sci.*, 113, 1986, 375.

¹²³ Treiner C., Khodja AA., Fromon M., and Chavalet J., *J. Solution Chem.*, 18, 1989, 217.

¹²⁴ Treiner C., and Mannebach MH., *J. Colloid Interface Sci.*, 118, 1987, 244.

¹²⁵ Abu-Hamdiyyah M., *J. Phys. Chem.*, 90, 1986, 1345.

¹²⁶ Miyashita Y., and Hayano S., *J. Colloid Interface Sci.*, 86, 1982, 344.

zaobserwowano niewielki wzrost wartości P z długością łańcucha alkilowego dla związków niepolarnych.

Ze względu na mnogość opracowań dotyczących równowag w układzie solubilizat – surfaktant, celowym wydaje się, wyznaczenie doświadczalne wartości współczynnika podziału P dla układu surfaktant – solubilizat.

Dla celów praktycznych ważna jest wiedza na temat podziału substancji między fazę organiczną a fazę wodną wraz z surfaktantem. Dlatego w dalszej części pracy zostanie zaprezentowany model ekstrakcji między dwoma ciekłymi fazami oraz jego weryfikacja eksperymentalna. Dotychczas omawiane modele przewidują tylko zachowanie się solubilizatu w fazie wodnej z surfaktantem (micelą). Natomiast nie uwzględniają one kontaktu micel oraz związku ekstrahowanego, istniejącego w obu fazach w procesie ekstrakcji.

3. CEL PRACY

Wpływ surfaktantów na równowagi ekstrakcyjne w układach ciecz-ciecz nie został dotychczas dostatecznie zbadany. Celem przedłożonej pracy jest dokładniejsze zbadanie obecności oraz zmiany stężenia wybranych surfaktantów jonowych oraz niejonowych na równowagi w układach ciecz-ciecz zawierających fenol i jego pochodne.

Do zrealizowania tego celu zaplanowano szczegółowo:

1. Wybór surfaktantów o różnej budowie chemicznej, określenie ich krytycznego stężenia micelarnego oraz zbadanie wpływu substancji ekstrahowanej na wartość CMC wybranych surfaktantów.
2. Doświadczalne wyznaczenie równowag ekstrakcyjnych w układzie faza organiczna – substancja ekstrahowana – woda/surfaktant oraz określenie wpływu zmiany stężenia surfaktantu na podział substancji między fazę wodną i organiczną.
3. Opracowanie modelu równowagi międzyfazowej w wybranych układach ekstrakcyjnych zawierających wodny roztwór micelarny i rozpuszczalnik na podstawie termodynamiki układów micelarnych i równowag ekstrakcyjnych.
4. Na podstawie opracowanego modelu równowagi międzyfazowej określenie proporcji między ilością surfaktantu i ilością substancji ekstrahowanej zawartych w micelach.
5. Obliczenie współczynnika podziału substancji ekstrahowanej, pomiędzy fazę wodną a micelarną oraz określenie międzyfazowej efektywności ekstrakcji micelarnej.

4. CZĘŚĆ BADAWCZA

4.1. ODCZYNNIKI

W pracy zastosowano surfaktanty, które podzielono na grupy ze względu na charakter chemiczny:

► Anionowe:

| L.p. | Formuła | Nazwa | Masa Molowa [g/mol] | CMC, [mol/dm ³] | Producent |
|------|--|-----------------------|---------------------|-----------------------------|---------------|
| 1 | CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na | dodecylosiarczan sodu | 288,38 | 8,0*10 ⁻³ | Sigma-Aldrich |

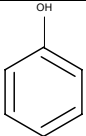
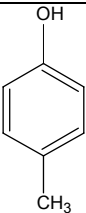
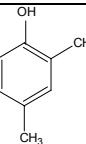
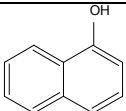
► Kationowe:

| L.p. | Formuła | Nazwa | Masa Molowa [g/mol] | CMC, [mol/dm ³] | Producent |
|------|--|----------------------------------|---------------------|-----------------------------|----------------|
| 2 | CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br | bromek heksadecylotrimetyloamony | 364,46 | 1,0*10 ⁻³ | Sigma-Aldrich |
| 3 | C ₂₂ H ₄₈ BrN | bromek didecyldimetyloamony | 406,5 | 1,17*10 ⁻³ | Sigma-Aldrich |
| 4 | C ₂₆ H ₅₆ BrN | bromek didodecyldimetyloamony | 462,6 | 3,35*10 ⁻⁵ | Acros Organics |
| 5 | C ₃₀ H ₆₄ BrN | bromek ditetradecyldimetyloamony | 518,7 | 1,15*10 ⁻⁶ | Fluka Chemie |

► Niejonowe:

| L.p. | Formuła | Nazwa | Masa Molowa [g/mol] | CMC, [mol/dm ³] | Producent |
|------|--|--|---------------------|-----------------------------|---------------|
| 6 | C ₅₈ H ₁₁₄ O ₂₆ | monolaurynian polioksoetylenoheks a-2,4-dienodiolu Tween 20 | 1228 | 5,90*10 ⁻⁵ | Sigma-Aldrich |
| 7 | C ₆₂ H ₁₂₂ O ₂₆ | monopalmitynian polioksoetylenoheks a-2,4-dienodiolu Tween 40 | 1284 | 1,20*10 ⁻⁵ | Sigma-Aldrich |

Do badań równowag ekstrakcyjnych ciecz-ciecz wybrano następujące związki chemiczne:

| L.p. | Nazwa | Wzór sumaryczny | Wzór strukturalny | Masa molowa [g/mol] | Producent |
|------|--------------|----------------------------------|--|---------------------|-----------------|
| 1 | fenol | C ₆ H ₆ O |  | 94,12 | P.O.Ch. Gliwice |
| 2 | p-krezol | C ₇ H ₈ O |  | 108,15 | P.O.Ch. Gliwice |
| 3 | 2,4-ksylenol | C ₈ H ₁₀ O |  | 122,18 | Sigma-Aldrich |
| 4 | 1-naftol | C ₁₀ H ₈ O |  | 144,18 | Sigma-Aldrich |

4.2. ZAKRES BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

A) W pracy wyznaczono krytyczne stężenie micelarne, CMC surfaktantów w następujących układach:

| Surfaktant Dodatek | SDS | CTAB | C ₂₂ H ₄₈ BrN C ₂₆ H ₅₆ BrN C ₃₀ H ₆₄ BrN | Tween20 | Tween40 |
|-----------------------|-----|------|---|-------------------|-------------------|
| woda | tak | tak | tak | dane literaturowe | dane literaturowe |
| fenol | tak | tak | - | - | - |
| p-krezol | tak | tak | - | - | - |
| 2,4-ksylenol | tak | tak | - | - | - |

B) Krzywe równowagi ciecz-ciecz wyznaczono w układach (dokładny opis w dalszej części pracy):

| Surfaktant Dodatek | SDS | CTAB | C₂₂H₄₈BrN C₂₆H₅₆BrN C₃₀H₆₄BrN | Tween20 | Tween40 |
|-------------------------------------|------------|-------------|--|----------------|----------------|
| fenol | tak | tak | tak | tak | tak |
| p-krezol | tak | tak | tak | tak | tak |
| 2,4-ksylenol | tak | tak | tak | tak | tak |
| 1-naftol | tak | tak | - | tak | tak |

4.3. APARATURA

- Chromatograf gazowy Shimadzu GC-14A z detektorem FID sprzężony z komputerem C-R4A do analizy chromatogramów, Japonia,
- Tensjometr laboratoryjny K10T, Krüss, Niemcy,
- Titrator automatyczny Mettler-Toledo DL50, Szwajcaria,
- Ciepłarka Shimadzu, Japonia.

4.4. METODY BADAWCZE

W pracy zastosowano standardowe metody badawcze. Zarówno pomiary krytycznego stężenia micelnego, jak i stężeń równowagowych w ekstrakcji ciecz-ciecz dokonane zostały przy zastosowaniu typowego wyposażenia laboratoryjnego.

A) Napięcie powierzchniowe i wartość CMC

Napięcie powierzchniowe oznaczono metodą tensjometryczną. Zastosowano tensjometr laboratoryjny K10T firmy Krüss. Napięcie powierzchniowe roztworu wodnego w obecności surfaktantów spada wraz ze wzrostem stężenia. Po osiągnięciu minimalnej wartości jest stałe lub nieznacznie rośnie. Krytyczne stężenie micelarne wyznaczono w dwojaki sposób:

a) odczytano wartość minimalną napięcia powierzchniowego, jeśli wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu wykazywało ono minimum.

b) z punktu przecięcia prostych utworzonych na podstawie punktów pomiarowych w zakresie spadku i względnej stałości napięcia powierzchniowego.

Wszystkie pomiary wykonano w stałej temperaturze $25 \pm 0,5$ °C pod ciśnieniem atmosferycznym.

W przypadku braku obecności substancji ekstrahowanej roztwory związku powierzchniowo-czynnego przygotowano objętościowo w kolbach miarowych, odmierzając odpowiednią ilość roztworu macierzystego o ściśle znanym stężeniu i uzupełniano wodą z odwróconej osmozy do stałej objętości. W przypadku obecności fenolu, p-krezolu, 2,4-ksylenolu lub 1-naftolu odmierzano w danej serii pomiarowej zawsze stałą objętość wodnego roztworu związku organicznego, różną objętość macierzystego roztworu związku powierzchniowo-czynnego oraz uzupełniano wodą do stałej objętości, aby stężenie fenolu i jego pochodnych pozostawało stałe.

B) Chromatografia gazowa, stężenia równowagowe substancji ekstrahowanej w układzie ciecz-ciecz

Stężenia fenolu, p-krezolu, 2,4-ksylenolu oraz 1-naftolu w fazie wodnej i organicznej oznaczano za pomocą chromatografu gazowego GC-14A firmy Schimadzu z detektorem FID. Chromatograf sprzężono z przystawką komputerową C-R4A Chromatopac firmy Schimadzu, dzięki której możliwy był zapis i analiza chromatogramów. Czynnikiem nośnym był azot.

W trakcie analizy gaz nośny przepływa przez regulator przepływu do dozownika, a następnie przez kolumnę chromatograficzną i detektor do atmosfery. Temperaturę dozownika, kolumny i detektora regulowano za pomocą regulatorów cyfrowych. Próbkę ciekłą po odparowaniu w dozowniku jest przenoszona w strumieniu gazu nośnego do kolumny, gdzie następuje rozdział jej składników. Po przejściu przez kolumnę trafiają one kolejno do detektora, generując w nim sygnał w postaci siły elektromotorycznej. Do działania tego typu detektora potrzebny jest płomień wytwarzany przez wodór w tlenie zawartym

w powietrzu. Wodór jest spalany w detektorze, płomień znajduje się pomiędzy dwiema elektrodami. Jeżeli z kolumny do płomienia dochodzi tylko gaz nośny, to wytwarzane są termojony tego gazu, które powodują istnienie w układzie stałego prądu jonowego

o bardzo małym natężeniu. W efekcie na monitorze przystawki komputerowej obserwuje się linię prostą. Po wprowadzeniu wraz z gazem nośnym analizowanej substancji następuje jej spalanie i w detektorze pojawia się większa ilość termojonów. Prąd jonowy wzrasta i po wzmocnieniu elektrometrycznym pojawia się na ekranie monitora w postaci piku (sygnału) przez czas odpowiadający czasowi spalania się analizowanej substancji w detektorze.

Analizy wykonano w metalowej kolumnie chromatograficznej o długości 1 m i średnicy 3 mm z wypełnieniem Carbowax 20M na chromosorbie WAW DMCS. Do kolumny wprowadzano próbki o objętości 1 μ l. Analizy substancji ekstrahowanej w fazie wodnej wykonywano w stałej temperaturze 170°C. Do określenia stężenia substancji ekstrahowanej w fazie organicznej wykorzystano możliwość zaprogramowania zmian temperatury w kolumnie. Przez 3 minuty utrzymywano stałą temperaturę 40°C, następnie rosła ona w tempie 25°C na minutę aż do osiągnięcia temperatury 170°C, którą utrzymywano przez 10 minut. Stężenia badanych substancji w roztworach wzorcowych dobierano w taki sposób, aby były jak najbardziej zbliżone do stężeń związków w analizowanych próbkach. Stężenia fenolu, p-krezolu, 2,4-ksylenolu oraz 1-naftolu określano poprzez porównanie pola powierzchni sygnałów pochodzących od analizowanych próbek z sygnałami otrzymanymi podczas analizy roztworów wzorcowych o znanym stężeniu.

Równowagi ekstrakcyjne w układzie ciecz-ciecz wykonano bazując na procesie ekstrakcji krzyżowej. Stosunek faz w każdym przypadku wyniósł 1:1.

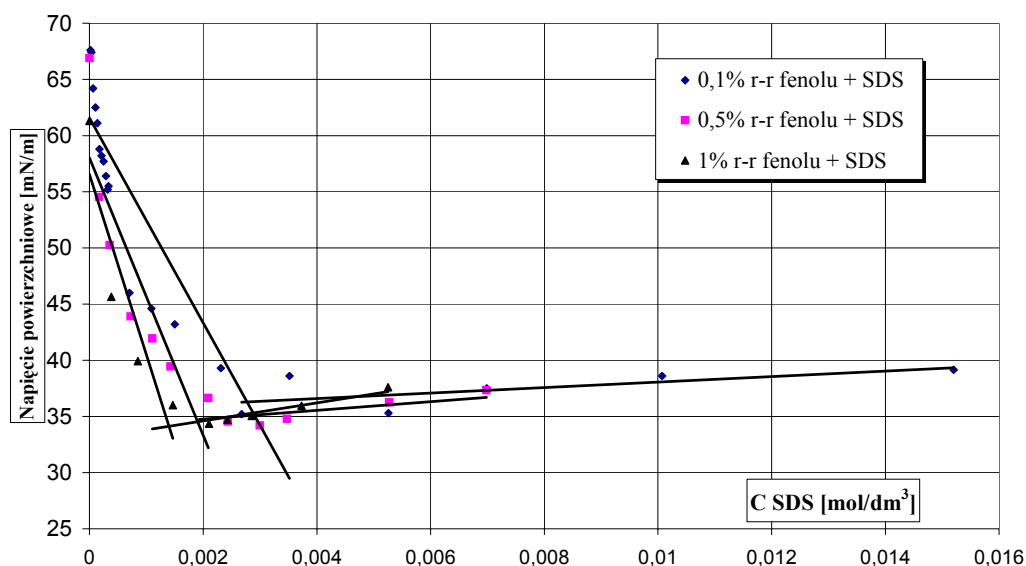
5. WYNIKI EKSPERYMENTÓW

5.1. KRYTYCZNE STĘŻENIE MICELARNE

Badania równowag ekstrakcyjnych w obecności surfaktantów zostały poprzedzone określeniem wpływu substancji ekstrahowanych na wartość krytycznego stężenia micelarnego surfaktantów. W wodnych roztworach micelarnych, obecność składników organicznych może wpływać na strukturę micel poprzez wbudowywanie się pomiędzy cząsteczki tworzące agregaty micelarne. Te substancje organiczne spełniają wówczas rolę kosurfaktantów. Wbudowywanie się związków chemicznych w strukturę micel może powodować zmianę krytycznego stężenia micelarnego.

W pierwszej fazie badań wyznaczono wartość krytycznego stężenia micelarnego dodecylsulfanu sodu w obecności fenolu, p-krezolu oraz 2,4-ksylenolu.

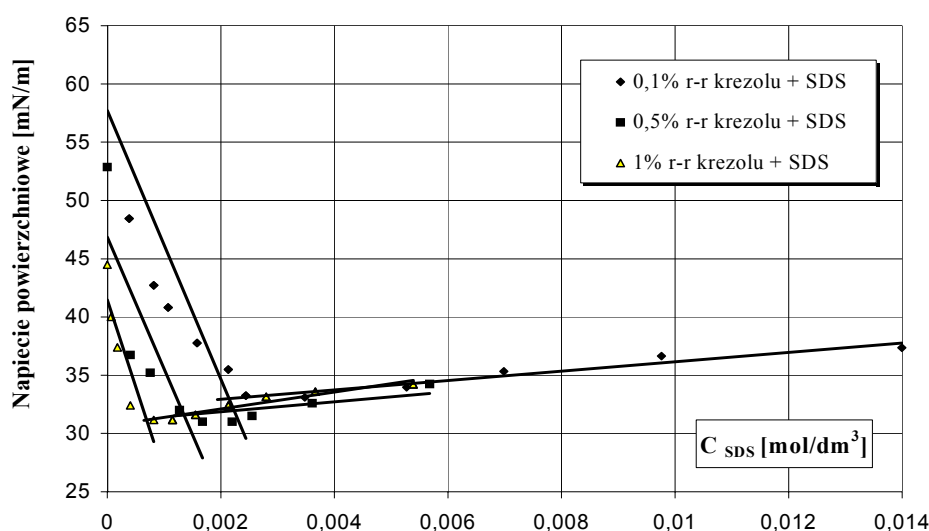
A) SDS (dodecylsulfan sodu)



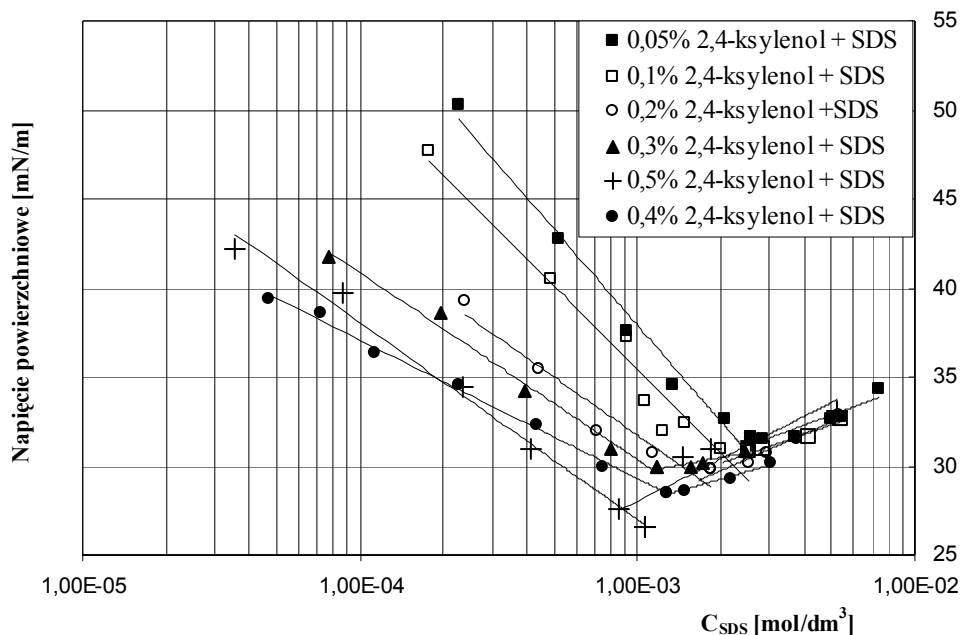
Rys. 5.1. Wpływ fenolu na wartość napięcia powierzchniowego wodnych roztworów SDS-u

Na rys. 5.1. przedstawiono eksperymentalne zależności napięcia powierzchniowego wodnych roztworów SDS z dodatkiem fenolu. Jak widać, punkt załamania linii zmian napięcia powierzchniowego przy zmianie stężenia surfaktantu ulega przesunięciu w kierunku niższych stężeń SDS dla rosnącego stężenia fenolu. Zależność odczytanych z tego wykresu wartości CMC (punkt przegięcia) od całkowitego stężenia fenolu w roztworze przedstawiono na rys. 5.4. W przebadanym zakresie stężeń fenolu zaobserwowano spadek wartości napięcia powierzchniowego w punkcie CMC oraz około trzykrotny spadek wartości CMC

Na kolejnych wykresach przedstawiono analogiczne zależności dla p-krezolu i 2,4-ksylenolu. Można stwierdzić, że charakter zależności nie uległ zmianie, natomiast otrzymano inne wartości CMC.

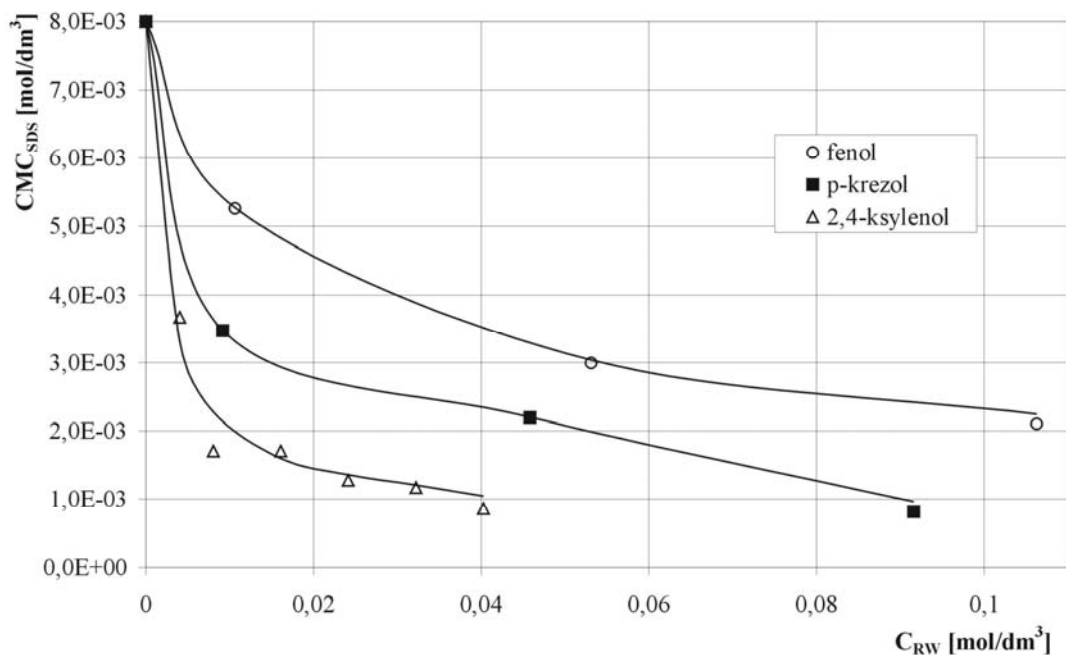


Rys 5.2. Wpływ p-krezolu na wartość napięcia powierzchniowego wodnych roztworów SDS



Rys. 5.3. Wpływ 2,4-ksylenolu na wartość napięcia powierzchniowego wodnych roztworów SDS.

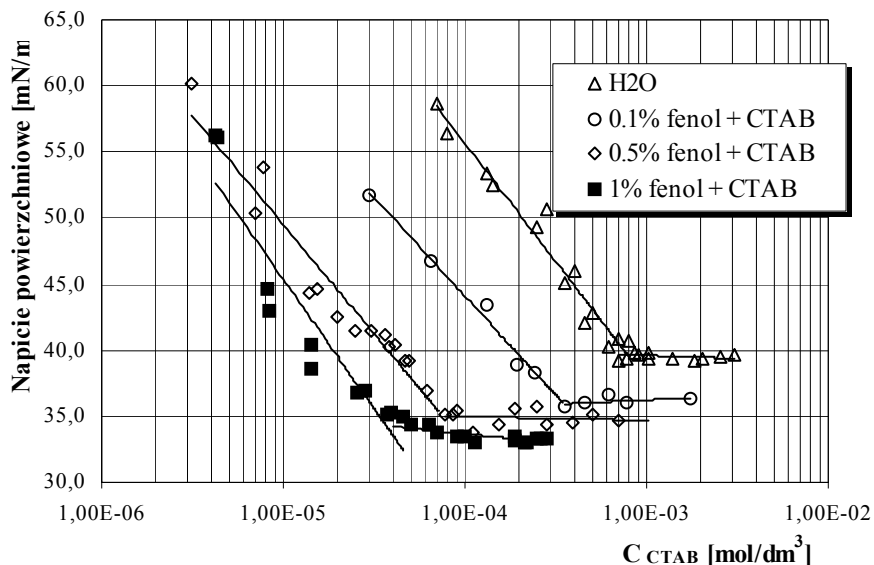
Na podstawie powyższych wykresów można stwierdzić, że 2,4-ksylenol oraz p-krezol skuteczniej obniżają wartość napięcia powierzchniowego oraz wartość CMC dodecylosiarczanu sodu niż fenol. Wartości CMC otrzymanego z eksperymentów dla tych samych wartości stężeń substancji dodatkowej są niższe, co potwierdza przytoczoną w części teoretycznej regułę, iż związki bardziej hydrofobowe skuteczniej obniżają wartość napięcia powierzchniowego oraz CMC surfaktantów jonowych. Na rysunku 5.4. przedstawiono wartości krytycznego stężenia micelnego dodecylosiarczanu sodu w funkcji stężenia związku organicznego:



Rys. 5.4. Krytyczne stężenie micelarne dodecylsiarczanu sodu w funkcji stężenia fenoli C_{RW} – stężenie fenolu, p-krezolu lub 2,4-ksylenolu w fazie wodnej

B. CTAB (bromek heksadecylotrimetyloamonowy)

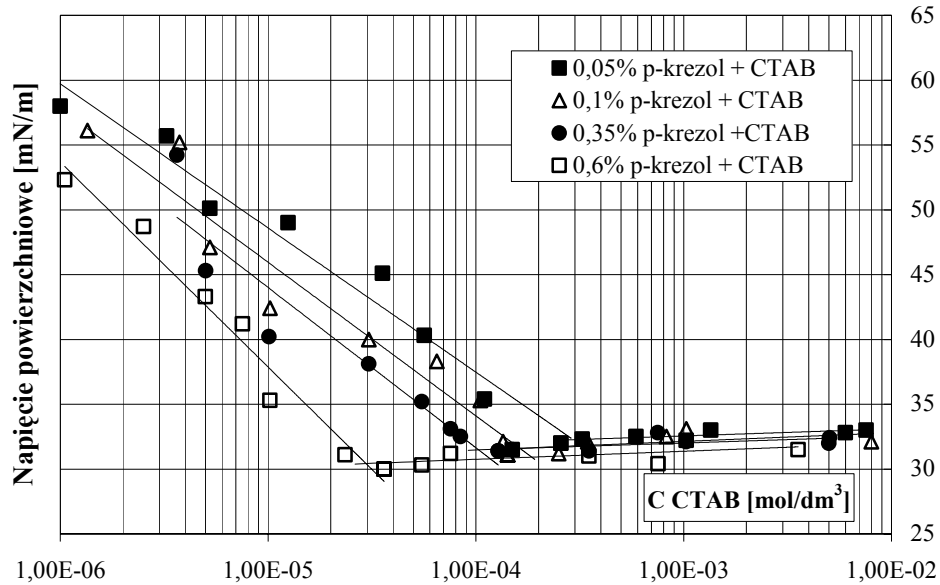
Analogiczne badania przeprowadzono dla bromku heksadecylotrimetyloamonowego. Wpływ fenolu, p-krezolu i 2,4-ksylenolu na krytyczne stężenie micelarne wodnych roztworów CTAB zbadano przy różnych stężeniach tych substancji. Za wartość CMC przyjmowano punkt przegięcia zależności napięcia powierzchniowego od stężenia CTAB w roztworze. Wyniki badań napięcia powierzchniowego roztworów CTAB z dodatkiem fenolu przedstawiono na rys 5.5.



Rys. 5.5. Wpływ fenolu na wartość napięcia powierzchniowego wodnych roztworów CTAB.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że CMC bromku heksadecylotrimetyloamonowego maleje ze wzrostem stężenia fenolu. Krytyczne stężenie micelarne CTAB w wodzie wynosi $8,05 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, a po dodaniu fenolu spada i przy stężeniu fenolu wynoszącym 1% mas. obniża się około 19 razy do wartości $4,28 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. Z kolei napięcie powierzchniowe wodnych roztworów CTAB przy stężeniach przekraczających CMC wynosi około 38 mN/m, a w obecności fenolu jest niższe i przy stężeniu równym 1% mas. wynosi około 33 mN/m.

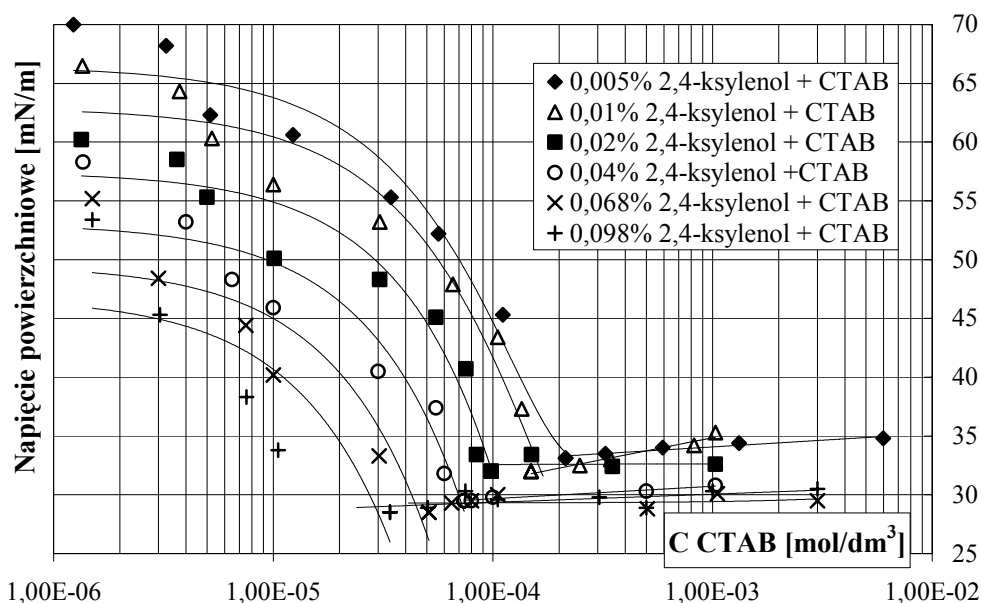
Dla pochodnych fenolu zaprezentowane powyżej zależności wykazują analogiczny charakter. Roztwory CTAB w obecności p-krezolu i 2,4-ksylenolu obniżają wartości napięcia powierzchniowego i CMC. Wykorzystując dane doświadczalne sporządzono wykresy zależności CMC wodnych roztworów CTAB w funkcji stężenia fenolu, p-krezolu i 2,4-ksylenolu, które zaprezentowano poniżej.



Rys. 5.6. Wpływ p-krezolu na wartość napięcia powierzchniowego wodnych roztworów CTAB.

Na podstawie powyższego wykresu (rys. 5.6.) zauważono, że ze wzrostem stężenia p-krezolu, wartość napięcia powierzchniowego spada tylko nieznacznie w punkcie CMC. Wartość CMC wodnego roztworu CTAB w obecności p-krezolu spada od wartości $8,05 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ dla układu czystego do wartości $3,62 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ dla układu, w którym stężenie p-krezolu wynosi 0,6% mas. Zaobserwowano, iż bardziej hydrofobowy p-krezol skuteczniej obniża wartość CMC badanego bromku. Efekt ten można tłumaczyć tym, iż do utworzenia monomolekularnej warstwy cząsteczek na powierzchni międzyfazowej woda-powietrze potrzeba jest mniejsza liczba molekuł surfaktantu. P-krezol jest obecny również na granicy międzyfazowej i ma większą objętość niż fenol. Zatem liczba cząsteczek CTAB do osiągnięcia minimalnego napięcia powierzchniowego przez roztwór będzie mniejsza.

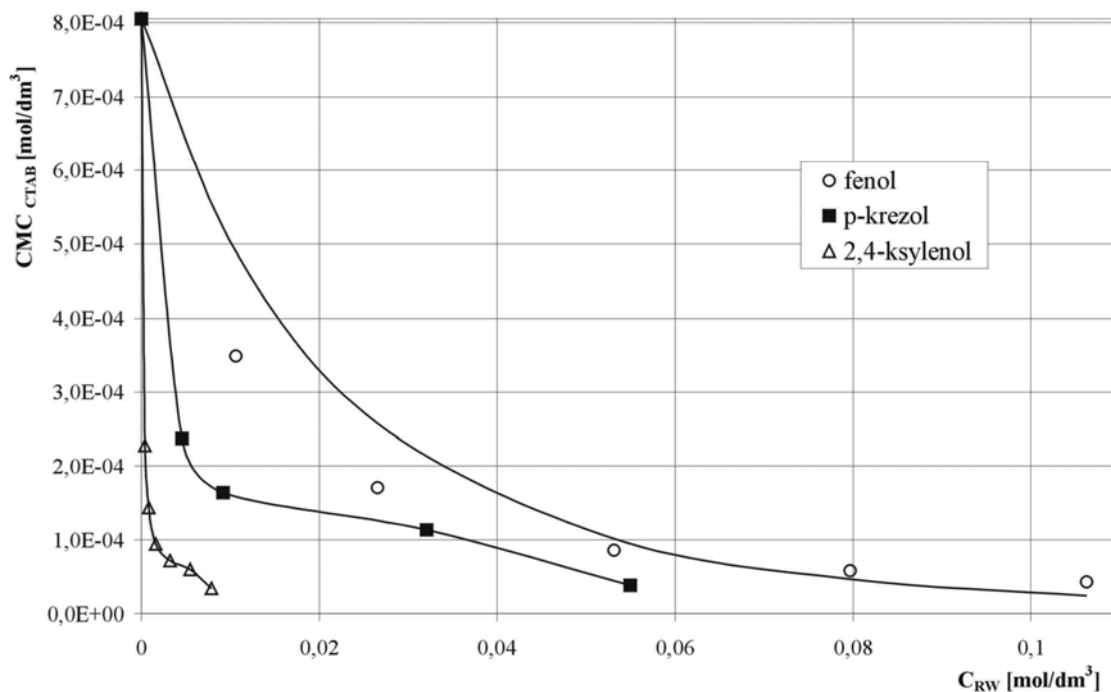
Na rys. 5.7. przedstawiono analogiczną zależność dla 2,4-ksylenolu.



Rys. 5.7. Wpływ 2,4-ksylenolu na wartość napięcia powierzchniowego wodnych roztworów CTAB.

W przypadku 2,4-ksylenolu interesujący wydaje się przebieg spadku napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia CTAB. Nie ma on charakteru prostoliniowego na wykresie logarymicznym. Jest to odmienny przebieg w porównaniu z omawianymi wcześniej przypadkami. Nie mniej jednak zawsze istnieje minimalny punkt napięcia powierzchniowego, w którym wyznaczono punkt CMC. Wartość napięcia powierzchniowego, w którym istnieje punkt CMC waha się w granicach od 33,1 mN/m dla 2,4-ksylenolu o stężeniu 0,005% mas. do wartości 28,5 mN/m dla 2,4-ksylenolu o stężeniu 0,098% mas. Zaobserwowano również, iż spadek napięcia powierzchniowego w punkcie CMC dla dużych stężeń 2,4-ksylenolu jest niewielki i linie o stałej jego wartości pokrywają się. Na rys. 5.10. zaprezentowano zebrane wartości CMC CTAB w obecności 2,4-ksylenolu. Wartość CMC CTAB w obecności 2,4-ksylenolu na początku gwałtownie spada od wartości $8,05 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ dla układu czystego do wartości $2,14 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ przy stężeniu 2,4-ksylenolu równym 0,005% mas. tj. około 4 razy. Następnie około 20-krotny wzrost stężenia 2,4-ksylenolu, od wartości 0,005% mas. do wartości 0,098% mas. powoduje 6-krotny spadek wartości CMC bromku, tj. do wartości $3,40 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³.

Na rys. 5.8. przedstawiono zależność krytycznego stężenia micelnarnego bromku heksadecylotrimetyloamonowego w funkcji stężenia fenolu, p-krezolu oraz 2,4-ksylenolu w fazie wodnej.



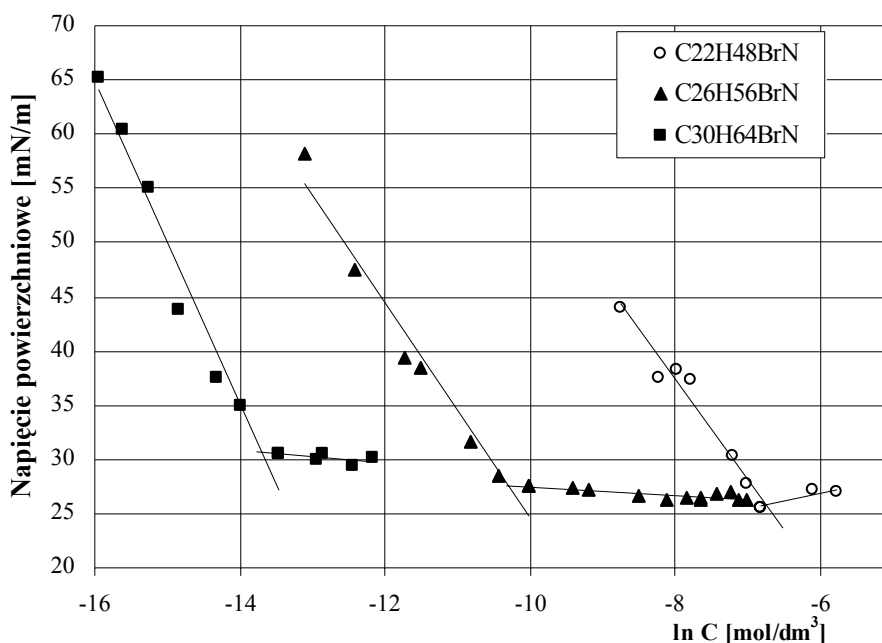
Rys. 5.8. Krytyczne stężenie micelarne bromku heksadecylotrimetyloamonowego w funkcji stężenia fenoli
 C_{RW} – stężenie fenolu, p-krezolu lub 2,4-ksylenolu w fazie wodnej

C. Bromki dialkilodimetylomonowe

W literaturze nie znaleziono wartości CMC bromków dialkilodimetyloamonowych. Wartość krytycznego stężenia micelnarnego wyznaczono jak poprzednio, stosując metodę tensjometryczną. Wyniki badań zaprezentowano poniżej w postaci wykresu napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia związku powierzchniowo-czynnego (rys. 5.9). Rysunek 5.9. przedstawiono na zmienionej skali. Na osi odciętych wykreślono logarytm naturalny stężenia odpowiedniego surfaktantu, w celu łatwiejszego przedstawienia tych zależności.

Wartość CMC obliczono na podstawie równań otrzymanych przez ekstrapolację punktów pomiarowych, a wyniki obliczeń zestawiano w tabeli 5.1.

| Wzór sumaryczny | CMC [mol/dm ³] |
|-------------------------------------|----------------------------|
| C ₂₂ H ₄₈ BrN | 1,17*10 ⁻³ |
| C ₂₆ H ₅₆ BrN | 3,35*10 ⁻⁵ |
| C ₃₀ H ₆₄ BrN | 1,15*10 ⁻⁶ |



Rys. 5.9. Zależności wartości napięcia powierzchniowego w funkcji ln stężenia wodnych roztworów bromków dialkilodimetyloamonowych

Na podstawie badań stwierdzono, że ze wzrostem długości łańcucha alkilowego bromków dialkilodimetyloamonowych rośnie ich napięcie powierzchniowe w punkcie CMC. Wartość krytycznego stężenia micelnego obniża się wraz ze zwiększeniem długości łańcucha alkilowego badanych bromków. Przyrost długości łańcucha alkilowego o 4 grupy CH₂- (po dwie z każdej strony surfaktantu) powoduje obniżenie wartości CMC około 35 razy (C₂₂-C₂₆). Dalszy wzrost długości surfaktantu (C₂₆-C₃₀) powoduje obniżenie wartości krytycznego stężenia micelnego około 29 razy.

Wartości CMC pozostałych surfaktantów zastosowanych w badaniach równowag ekstrakcyjnych zaczerpnięto z literatury. Mnogość opracowań dotyczących niejonowych związków powierzchniowo-czynnych, w szczególności Tweenów umożliwiła wykonanie równowag ekstrakcyjnych bez wcześniejszego badania wartości CMC tych związków.

5.2. WPLYW SURFAKTANTÓW NA WYBRANE RÓWNOWAGI EKSTRAKCYJNE

Wpływ surfaktantów na równowagi ekstrakcyjne nie został dotychczas szczegółowo zbadany. Dlatego w dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań wpływu surfaktantów anionowych, kationowych oraz niejonowych na następujące równowagi ekstrakcyjne:

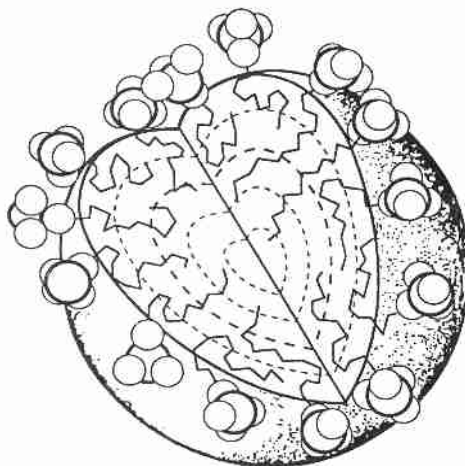
Układ ekstrakcyjny:

- toluen – fenol – woda/surfaktant
- toluen – p-krezol – woda/surfaktant
- toluen – 2,4-ksylenol – woda/surfaktant
- toluen – 1-naftol – woda/surfaktant

W badaniach zastosowano surfaktanty scharakteryzowane w rozdziale 4.1. Jako pierwszy przebadano układ ekstrakcyjny z anionowym dodecylosiarczanem sodu (SDS).

5.2.1. DODECYLOSIARCZAN SODU – SDS

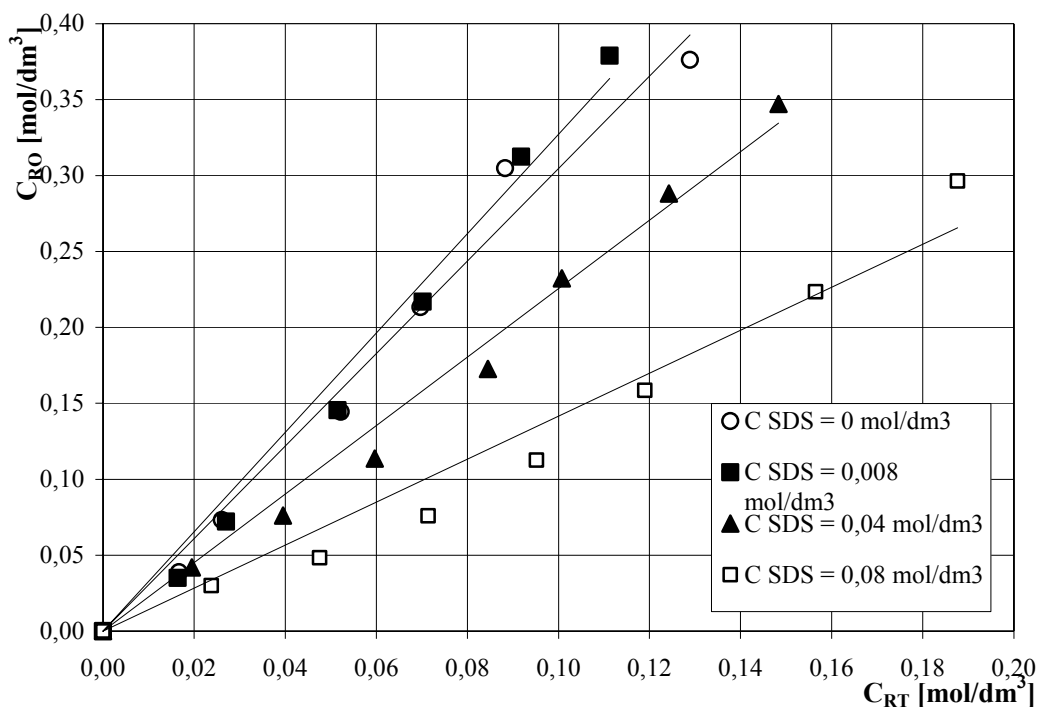
Dodecylosiarczan sodowy – SDS jest surfaktantem tworzącym w wodzie sferyczne micelle o liczbie agregacji 64. Wnętrze micel stanowią łańcuchy węglowodorowe. Warstwy zewnętrzne charakteryzują się większym upakowaniem, a środek miceli jest prawie pusty. Promień rdzenia hydrofobowego jest równy długości całkowicie rozciągniętego łańcucha dodecyłowego i wynosi 16,7 Å. Schemat takiego agregatu przedstawia rysunek 5.10.



Rys. 5.10. Sferyczna micela dodecylosiarczanu sodu

Na rysunkach 5.11. - 5.15. przedstawiono wykresy równowag ekstrakcyjnych w układzie toluen – substancja ekstrahowana – faza wodna/SDS. Krzywe równowagi zostały aproksymowane wielomianami pierwszego stopnia w przypadku fenolu i 2,4 – ksylenolu oraz drugiego stopnia w przypadku p-krezolu i 1-naftolu. Przeprowadzono również analizę statystyczną, dzięki której wyznaczono współczynnik korelacji, R^2 .

Krytyczne stężenie micelarne dodecylosiarczanu sodu maleje ze wzrostem stężenia substancji ekstrahowanej. W wodnym roztworze wartość CMC dodecylosiarczanu sodu wynosi $0,008 \text{ mol/dm}^3$. Aby ocenić wpływ surfaktantu na równowagi ekstrakcyjne zastosowano w układzie trzy wartości stężeń, tj.: $0,008 \text{ mol/dm}^3$, $0,04 \text{ mol/dm}^3$ oraz $0,08 \text{ mol/dm}^3$.



Rys. 5.11. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – fenol – woda/SDS

gdzie: C_{RO} – równowagowe stężenie fenolu w fazie organicznej, [mol/dm³],

C_{RT} – równowagowe stężenie fenolu w fazie wodnej złożonej z roztworu surfaktantu w postaci monomerycznej i micelarnej, [mol/dm³].

Na rys. 5.11. przedstawiono zależność pomiędzy równowagowymi stężeniami fenolu w fazie wodnej i w fazie organicznej. Na osiach zaznaczono ogólne stężenie fenolu w poszczególnych fazach, to znaczy, że w fazie wodnej nie rozgraniczono ilości fenolu związanego w micelach od ilości fenolu występującego poza nimi. Poszczególne linie na wykresie przedstawiają zależności dla układu bez dodatku surfaktantu (układ czysty) oraz dla trzech układów zawierających stałą ilość surfaktantu. W przypadku roztworów rozcieńczonych zależność równowagową między fazą wodną (bez obecności surfaktantu) a organiczną można opisać następującym równaniem:

$$C_{RO} = mC_{RW} \quad (5.1)$$

W przypadku obecności micel w fazie wodnej, dla roztworów rozcieńczonych można również zdefiniować zależność równowagową substancji ekstrahowanej R, pomiędzy fazą organiczną C_{RO} , (zakładając brak obecności w tej fazie surfaktantu) i fazą

wodną złożoną
 z roztworu surfaktantu w postaci monomerycznej i micelarnej, C_{RT} :

$$C_{RO} = m_T C_{RT} \quad (5.2)$$

Pomiary stężeń równowagowych dla układu ekstrakcyjnego z fenolem wykazały, iż wartość współczynnika podziału „ m_T ” nie zależy od stężenia substancji ekstrahowanej przy stałym stężeniu surfaktantu. Linie równowagi ciec-ciecz w badanym zakresie stężeń są prostymi. Wartości współczynników kierunkowych prostych oraz wartości współczynnika korelacji przedstawiono w tabeli. 5.2.

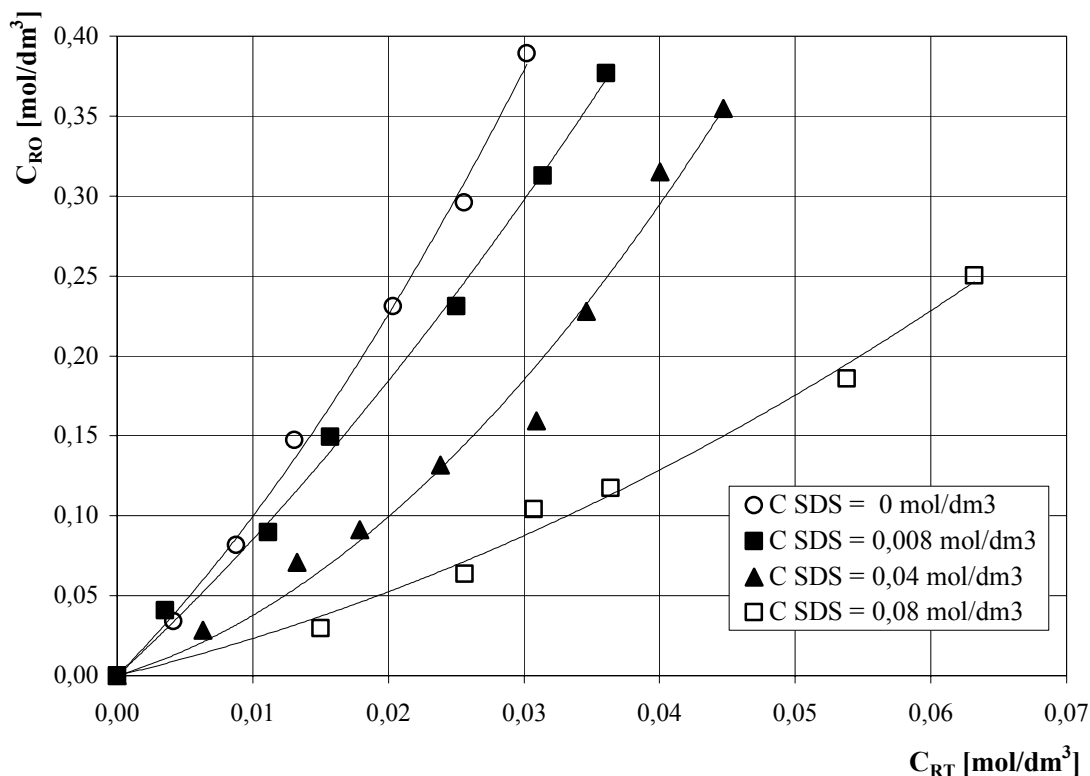
| Tab. 5.2. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – fenol – woda/SDS | | |
|---|-------------|-------|
| C_{SDS} , [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| 0 | 3,269 | 0,986 |
| 0,008 | 3,045 | 0,984 |
| 0,04 | 2,255 | 0,989 |
| 0,08 | 1,415 | 0,965 |

Micelle SDS istniejące powyżej CMC w wodzie mają zdolność solubilizacji cząsteczek fenolu. Analiza wykresu na rys. 5.11. wykazuje, że fenol wbudowując się w agregaty powoduje zwiększenie równowagowego stężenia w fazie wodnej. Jest to szczególnie widoczne, gdy w układzie jest dużo micel (stężenie SDS równe 0,08 mol/dm³). Powoduje to, zmniejszenie wartości współczynnika podziału m_T od wartości 3,269 dla układu bez dodecylsiarczanu sodu do wartości 1,415 dla największego stężenia SDS (spadek 2,3 krotny). Zauważano, że niewielki dodatek SDS-u (0,008 mol/dm³) nieznacznie obniża wartość współczynnika podziału. Efekt ten jest tłumaczony tzw. płytką penetracją fenolu opisaną w pracy Jacobsa¹²⁷. Autor sugeruje, że grupy hydroksylowe fenolu są przyłączane do agregatów micelarnych na powierzchni granicznej między polarnymi głowami surfaktantu i fazą wodną. Bezpośrednie sąsiedztwo ujemnie naładowanych grup hydroksylowych fenolu, a także ujemnie naładowanych grup polarnych SDS-u powoduje nasilenie odpychających oddziaływań elektrostatycznych, co w konsekwencji również utrudnia wnikanie cząsteczek fenolu do wnętrza micel. Przy dużych stężeniach SDS-u (liczba micel jest duża) efekt płytkiej penetracji dominuje nad oddziaływaniami kulombowskimi. Dodatkowo negatywnie na proces solubilizacji cząsteczek fenolu mogą

¹²⁷ J.J. Jacobs, R.A. Anderson, T.R. Watson, *J. Pharm. Pharmac.*, 23, 1971, 148.

wpływać oddziaływania kwasowo-zasadowe pomiędzy cząsteczkami fenolu i SDS. Fenol jest relatywnie silnym kwasem (wg teorii Lewisa) i może wpływać destrukcyjnie na strukturę miceli.

Rys. 5.12. przedstawia równowagę ekstrakcyjną w układzie toluen – p-krezol – woda/SDS.



Rys. 5.12. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – p-krezol – woda/SDS

Zauważono, iż linie równowagi nie są prostymi, zatem współczynnik podziału m_T nie wykazuje stałej wartości w przebadanym zakresie stężeń. Linie równowagi aproksymowano wielomianem drugiego stopnia postaci:

$$C_{RO} = aC_{RT}^2 + bC_{RT} \quad (5.3)$$

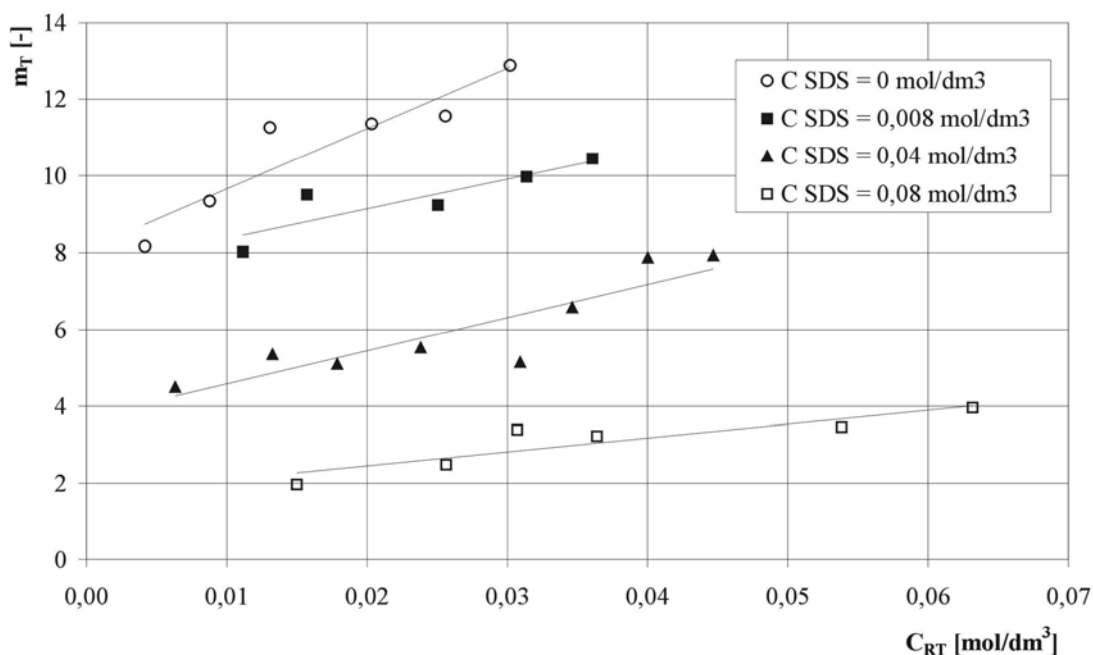
Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji przedstawiono w tabeli 5.3.:

| Tab. 5.3. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – p-krezol – woda/SDS. | | | |
|--|--------------------------------------|----------|----------------------|
| C_{SDS} , [mol/dm ³] | a , [dm ³ /mol] | b | R² |
| 0 | 133,3 | 8,633 | 0,997 |
| 0,008 | 69,89 | 7,822 | 0,997 |
| 0,04 | 119,9 | 2,574 | 0,984 |
| 0,08 | 29,51 | 2,034 | 0,991 |

Wprowadzając zależność (5.2) do zależności (5.3) otrzymujemy liniową zależność na współczynnik podziału m_T .

$$m_T = aC_{RT} + b \quad (5.4)$$

Na rys. 5.13. zaprezentowano obliczone wartości współczynnika podziału m_T dla układu toluen – p-krezol – woda/SDS w funkcji stężenia p-krezolu w fazie wodnej (złożonej z monomerów i agregatów micelarnych):

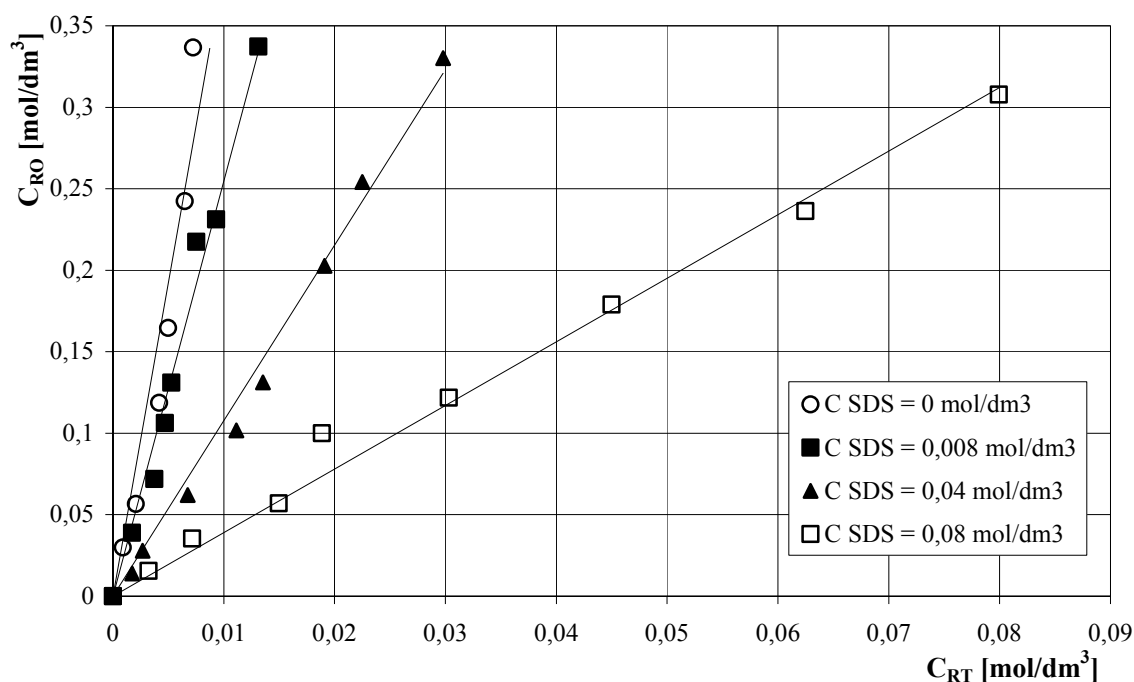


Rys. 5.13. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia p-krezolu w fazie wodnej łącznie z micelarną

Zaobserwowano, że w układzie czystym, tj. bez obecności SDS-u współczynnik podziału rośnie od wartości 8,2 do wartości 12,9 ze wzrostem stężenia p-krezolu w fazie wodnej. Obecność surfaktantu powoduje spadek wartości współczynnika m_T . Wartość współczynnika podziału obniża się wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu w układzie. W układzie o najwyższym stężeniu SDS, osiąga on wartość w zakresie od 2,0 do 4,0.

Dla do stężenia $C_{RT} = 0,015 \text{ mol/dm}^3$ zauważono, iż współczynnik podziału ma wartość około 2 w układzie gdzie stężenie surfaktantu wynosi $0,08 \text{ mol/dm}^3$ i jest około 5,5 krotnie niższy od wartości w układzie bez surfaktantu.

W kolejnym etapie przebadano układ toluen – 2,4-ksylenol – woda/SDS. Wyniki zaprezentowano graficznie na rys. 5.14.



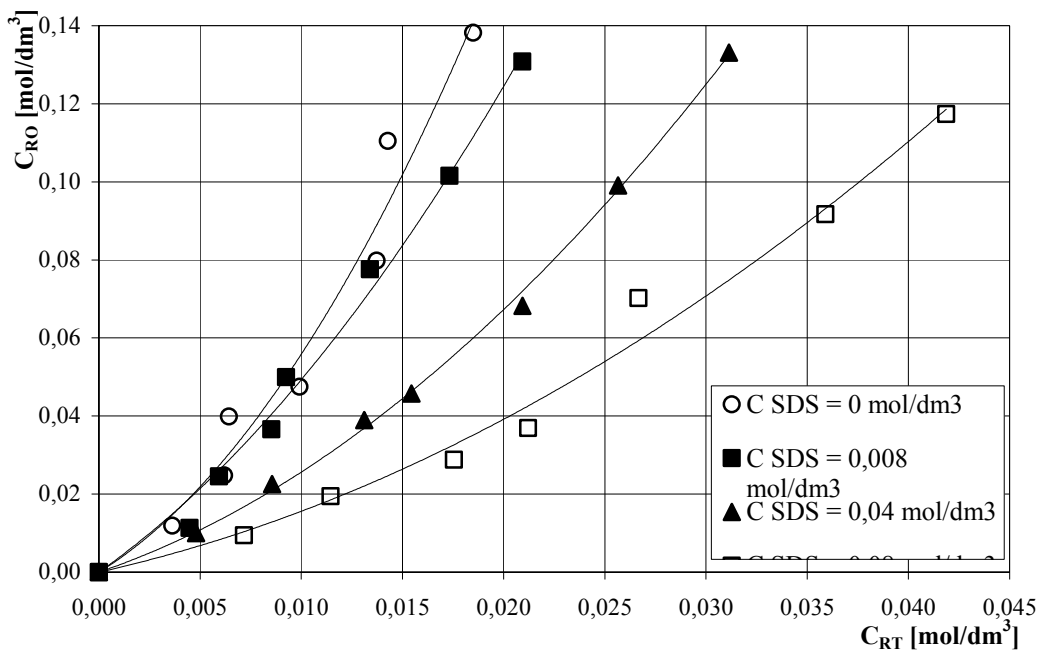
Rys. 5.14. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/SDS

2,4 – ksylenol jest najbardziej hydrofobowym z przebadanych związków jednopierścieniowych. W tym układzie zauważono, że dodatek dodecylosiarczanu sodu wpływa w największym stopniu na zmianę współczynnika podziału m_T . Linie równowagi ciecz-ciecz w tym układzie są prostymi, zatem wartość współczynnika podziału podobnie jak w przypadku fenolu, jest stała w przebadanym zakresie. Wartości m_T oraz R^2 zostały przedstawione w tabeli 5.4.

| Tab. 5.4. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/SDS. | | |
|---|-------------|-------|
| C_{SDS} , [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| 0 | 38,54 | 0,926 |
| 0,008 | 25,44 | 0,983 |
| 0,04 | 10,77 | 0,991 |
| 0,08 | 3,901 | 0,990 |

W tym układzie ekstrakcyjnym zaobserwowano, znaczny wzrost stężenia 2,4-ksylenolu w fazie wodnej w obecności SDS-u. Wartość współczynnika podziału spada około 10 krotnie w układzie o stężeniu dodecylosiarczanu sodu równym 0,08 mol/dm³, w porównaniu do układu czystego. Zmiana współczynnika podziału świadczy o znacznej zdolności micel SDS-u do solubilizacji cząsteczek 2,4-ksylenolu. Skutkiem solubilizacji jest ponadto wzrost rozpuszczalności 2,4-ksylenolu w fazie wodnej oraz obniżenie nachylenia linii równowagi. Przypuszcza się, że cząsteczki 2,4-ksylenolu wnikają głęboko do agregatu micelnego (do rdzenia) w taki sposób, że pierścień aromatyczny i grupy metylowe znajdują się bezpośrednio w pobliżu łańcuchów hydrofobowych surfaktantu, natomiast grupa hydroksylowa jest umiejscowiona w pobliżu głów polarnych SDS-u. Taki sposób solubilizacji powoduje również wzrost oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy grupą hydroksylową 2,4-ksylenolu a polarną częścią molekuly SDS-u. Nie mniej jednak oddziaływania hydrofobowe pomiędzy łańcuchami alifatycznymi molekuł surfaktantu a pierścieniem aromatycznym i grupami metylowymi dominują w tym przypadku nad kulombowskimi i decydują o dużej zdolności do solubilizacji cząsteczek 2,4-ksylenolu przez agregaty micelarne SDS-u.

Rysunek 5.15. przedstawia linie równowagi w układzie toluen – 1-naftol – woda/SDS. Podobnie jak w przypadku powyższych równowag zaobserwowano przesunięcie linii równowagi na korzyść fazy wodnej.

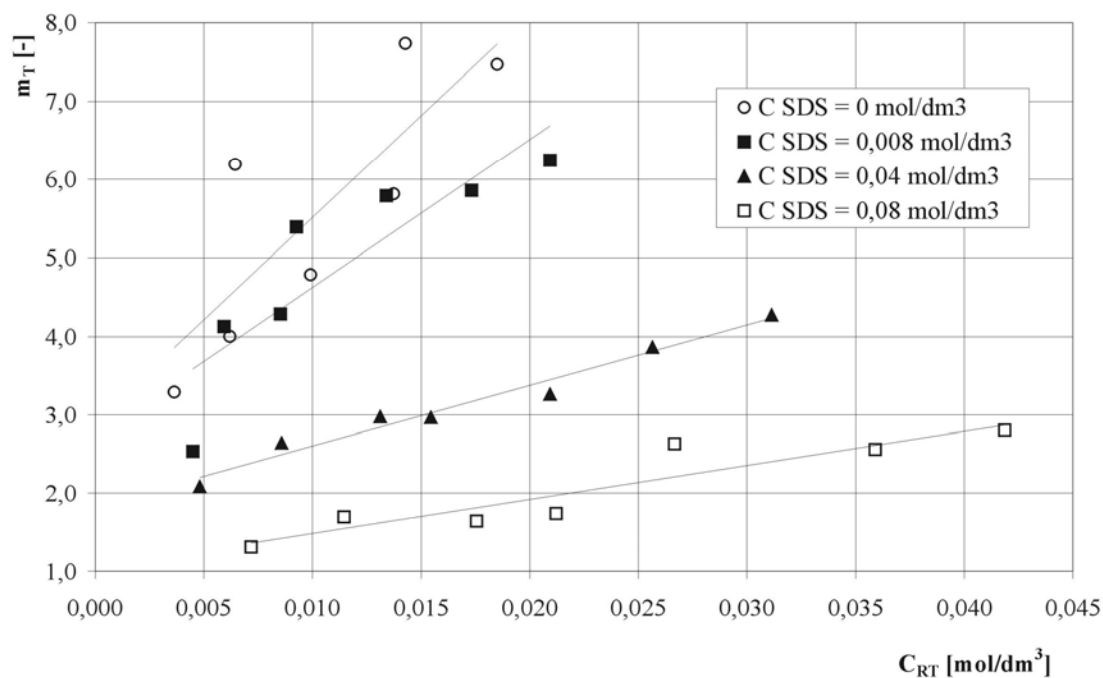


Rys. 5.15. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 1-naftol – woda/SDS

Krzywe równowagi aproksymowano wielomianem 2-go stopnia, stosując równanie 5.3. Wartości stałych a i b oraz współczynnika R^2 zestawiono w tabeli 5.5.

| Tab. 5.5. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 1-naftol – woda/SDS. | | | |
|--|---------------------------|-------|-------|
| C_{SDS} , [mol/dm ³] | a, [dm ³ /mol] | b | R^2 |
| 0 | 241,25 | 3,169 | 0,969 |
| 0,008 | 129,4 | 3,637 | 0,991 |
| 0,04 | 80,165 | 1,762 | 0,998 |
| 0,08 | 39,977 | 1,159 | 0,986 |

Na rys. 5.16 pokazano wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia 1-naftolu w fazie wodnej C_{RT} .



Rys. 5.16. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia 1-naftolu w fazie wodnej łącznie z micelarną

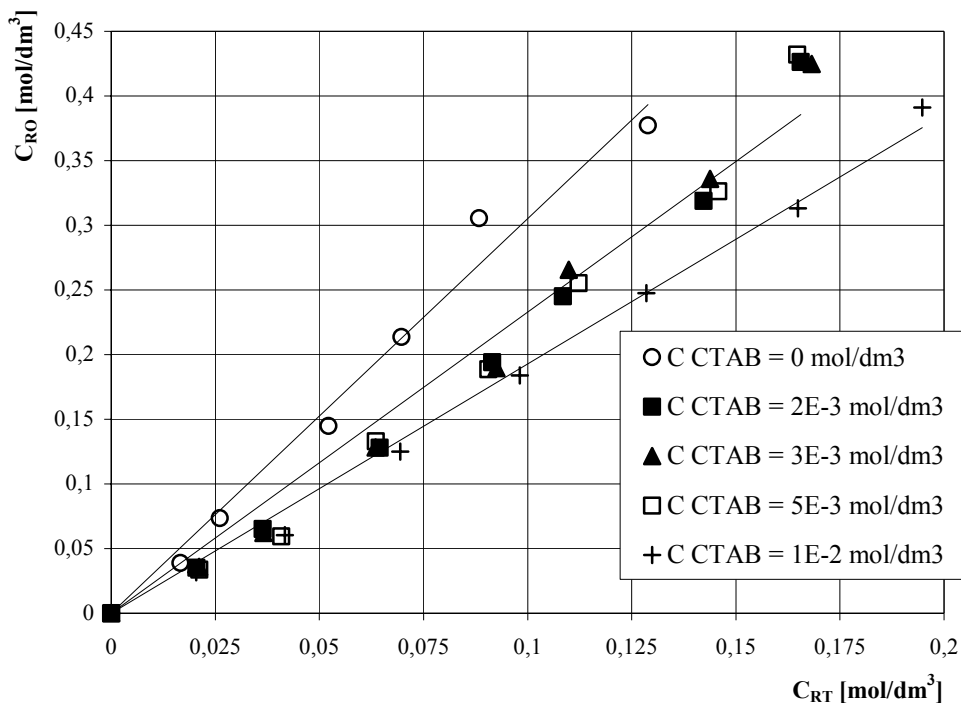
Wartości współczynników podziału w układzie z 1-naftolem rosną dla stałego stężenia surfaktantu za wzrostem stężenia 1-naftolu w fazie wodnej. Wartości współczynnika podziału zmieniają się od 3,3 do 7,5 dla układu czystego oraz od wartości 1,3 do 2,8 dla układu o największym stężeniu dodecylosiarczanu sodu. Spadek wartości współczynnika podziału świadczy o dużej zdolności do solubilizacji 1-naftolu przez agregaty SDS-u. Mimo, że cząsteczka 1-naftolu ma dużą objętość, jest włączana do miceli. Negatywnie na wielkość solubilizacji wpływają oddziaływania kulombowskie pomiędzy grupą hydroksylową cząsteczki 1-naftolu i grupą polarną SDS-u. Dominujące są jednak oddziaływania hydrofobowe pomiędzy pierścieniami aromatycznymi molekuly 1-naftolu i łańcuchami alkilowymi, które wspomagają proces solubilizacji.

Podsumowując badania w układzie fenol i jego pochodne w obecności micel zbudowanych z cząsteczek SDS-u nasuwają się następujące wnioski:

- Obecność micel utworzonych przez dodecylosiarczan sodu powoduje spadek wartości współczynnika podziału substancji ekstrahowanej, zdefiniowanego jako iloraz równowagowych stężeń substancji w fazie organicznej i wodnej.
- Spadek współczynnika podziału jest największy w przypadku najbardziej hydrofobowego 2,4-ksylenolu.
- Czynnikiem decydującym o zdolności do solubilizacji są oddziaływania hydrofobowe pomiędzy pierścieniem aromatycznym fenolu i pochodnych a łańcuchami alifatycznymi w molekułach SDS-u.
- Linie równowagi ekstrakcyjnej w badanym zakresie stężeń w przypadku fenolu i 2,4-ksylenolu są prostymi, współczynnik podziału ma wartość stałą.
- Linie równowagi w przypadku p-krezolu i 1-naftolu nie są prostymi, a współczynnik podziału rośnie ze wzrostem stężenia w fazie wodnej dla stałego stężenia dodecylosiarczanu sodu.

5.2.2. BROMEK HEKSADECYLOTIMETYLOAMONOWY - CTAB

Bromek tetradecylotrimetyloamonowy jest kationowym związkami powierzchniowo-czynnym, którego krytyczne stężenie micelarne w układzie czystym wynosi około $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, a liczba agregacji w zakresie od CMC do 50 mM wynosi około 50. W celu uchwycenia wpływa ilości micel na przebieg procesu ekstrakcji, w badaniach z tym surfaktantem zastosowano 4 różne stężenia tego surfaktantu: 2; 3; 5; 10 mmol/dm³. Na rysunku 5.17. zaprezentowano graficznie przebieg linii równowagi w układzie zawierającym fenol, a w tabeli 5.6. zestawiono wartości współczynników kierunkowych i korelacji prostych tworzących linie równowagi.



Rys. 5.17. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – fenol – woda/CTAB

| Tab. 5.6. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – fenol – woda/CTAB. | | |
|---|-------------|-------|
| C_{CTAB} , [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| 0 | 3,269 | 0,986 |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | 2,328 | 0,979 |
| $3 \cdot 10^{-3}$ | 2,356 | 0,982 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 2,336 | 0,970 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 1,928 | 0,994 |

W tym układzie ekstrakcyjnym zauważono niewielki spadek wartości współczynnika podziału m_T w badanym zakresie stężeń. Jedynie 10-krotny wzrost stężenia powyżej wartości CMC w układzie czystym powoduje spadek wartości m_T o około 37% w porównaniu do układu czystego. Obserwowany niewielki przyrost stężenia fenolu w fazie wodnej związany jest z jego słabą solubilizacją w micelach CTAB. Słaba solubilizacja fenolu jest tłumaczona w pracy Busseroles'a i współpracowników¹²⁸. Autorzy tłumaczą ten efekt występowaniem szczególnych oddziaływań między czwartorzędowym kationem amonowym i elektronami π pierścienia aromatycznego fenolu. Interakcje mają charakter jonowo-dipolowy, a ich źródłem jest polarność cząsteczki fenolu (moment dipolowy $\mu=1,40D$). Oddziaływania elektrostatyczne między kationową głową surfaktantu i jonem fenolanowym mogą prowadzić do tworzenia kompleksów micelarnych w stosunku 1:1 pomiędzy fenolem a CTAB. W efekcie utworzenia kompleksów, oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy polarnymi głowami maleją, co faworyzuje stabilność i wydłużanie micel. Bunton i in.¹²⁹ po przebadaniu metodą NMR układu woda – fenol – toluen/CTAB stwierdzili, że fenol przyłączany jest na powierzchni agregatu micelarnego, a nie w jego rdzeniu. Takie ułożenie molekuly fenolu powoduje, że ilość zsolubilizowanej substancji nie jest duża. Shick¹³⁰ sugeruje, że cząsteczki, które są efektywne w redukowaniu CMC, są solubilizowane w zewnętrznej części rdzenia miceli. Również poddane są działaniu ciśnień bocznych, co wywołuje przemieszczanie się molekuł do wnętrza rdzenia. Ganesh¹³¹ i Magid¹³² stwierdzili, iż monopodstawione cząsteczki aromatyczne są adsorbowane w miceli z taką orientacją, że grupy polarne są do fazy wodnej. Powyższa interpretacja przypuszczalnie odnosi się również do molekuly fenolu będącej przedmiotem badań. Zatem, grupa hydroksylowa fenolu będzie zwrócona w kierunku fazy wodnej, natomiast pierścień aromatyczny znajdzie się bezpośrednim sąsiedztwie łańcuchów alkilowych surfaktantu. Obserwacje i interpretacja zjawisk przedstawiona przez cytowanych autorów wskazuje, że mimo istnienia micel w układzie nie zauważa się znaczącego wpływu na równowagowe stężenia fenolu¹³³.

¹²⁸ Busseroles K., et al., *Termochimica Acta*, 49, 1995, 259.

¹²⁹ Bunton CA., Cowell CP.m, *J. Colloid. Interface Sci.*, 154, 1988, 122.

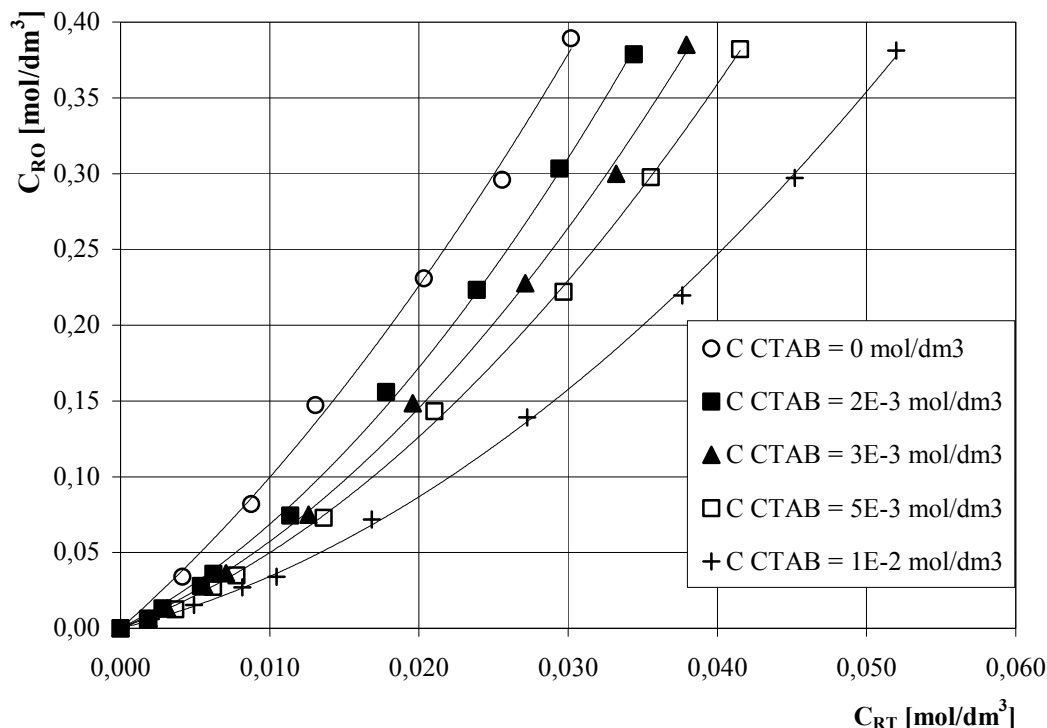
¹³⁰ Shick MJ., Fowkes FM., *J. Phys. Chem.*, 1062, 1957, 61.

¹³¹ Ganesh KN., et al., *J. Phys. Chem.*, 4291, 1982, 86.

¹³² Magid LJ., et al., *J. Phys. Uchem.*, 1434, 1981, 85.

¹³³ Pająk M., Kurczewski B., Skrzypiński W., Kołek A., *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 23, 2002, 573.

Równowaga ekstrakcyjna w układzie toluen – p-krezol – woda/CTAB została przedstawiona w postaci wykresnej na rys. 5.18.



Rys. 5.18. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – p-krezol – woda/CTAB

Jak widać już przy stężeniu CTAB równym $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, czyli około dwukrotnie przekraczającym krytyczne stężenie micelarne, występuje zwiększenie stężeń równowagowych w fazie wodnej.

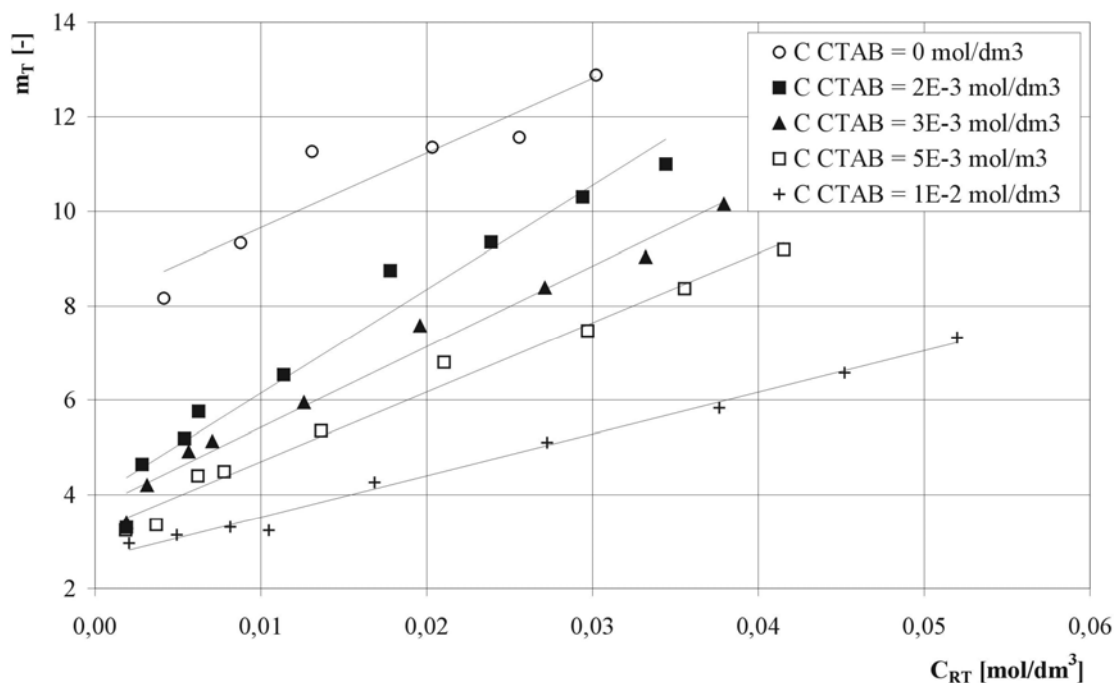
Uzyskane wyniki można interpretować wykorzystując badania Yogesh'a i in.¹³⁴. Autorzy wykazali, że fenole podstawione w pozycji para są dobrze solubilizowane przez micelle utworzone przez CTAB. Z kolei Eisenthal i in.¹³⁵ badali orientacje p-bromofenolu i p-nitrofenolu na granicy woda-powietrze. Wykazali, że grupa hydroksylowa jest skierowana do warstwy wodnej, natomiast grupy bromowa i nitrowa zorientowane są do powietrza. Podobna orientacja para podstawionych pochodnych fenolu może występować w układach micelarnych. Przypuszcza się, że niezdisocjowane cząsteczki p - krezolu (o stałej dysocjacji $K = 6,7 \cdot 10^{-11}$) są wbudowane w strukturę miceli tak, że grupa hydroksylowa jest umiejscowiona przy powierzchni miceli, natomiast grupa metylowa znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie hydrofobowego łańcucha surfaktantu (wnętrze

¹³⁴ Yogesh PS., et al., *Sep. Tech.*, 5, 1995, 207.

¹³⁵ Eisenthal KB., *Liquid Interfaces Acc. Chem. Res.*, 26, 1993, 636.

miceli). Taka orientacja umożliwia wbudowanie większej ilości p - krezolu w każdą micelę, niż w przypadku zdysocjowanej ($K = 1,3 \cdot 10^{-10}$) cząsteczki fenolu. Związanie części molekuł p-krezolu przez micelle umożliwia zwiększenie sumarycznego stężenia p-krezolu w fazie wodnej w porównaniu do układu nie zawierającego CTAB. Na rys. 5.18. są to punkty leżące najniżej pod linią równowagi układu woda – p-krezol – toluen. W tabeli 5.7. zestawiono wartości stałych a i b (por. równanie 5.3) oraz wartości współczynnika korelacji. Na rys. 5.19. wykreślono zależność współczynnika podziału $m_T = f(C_{RT})$.

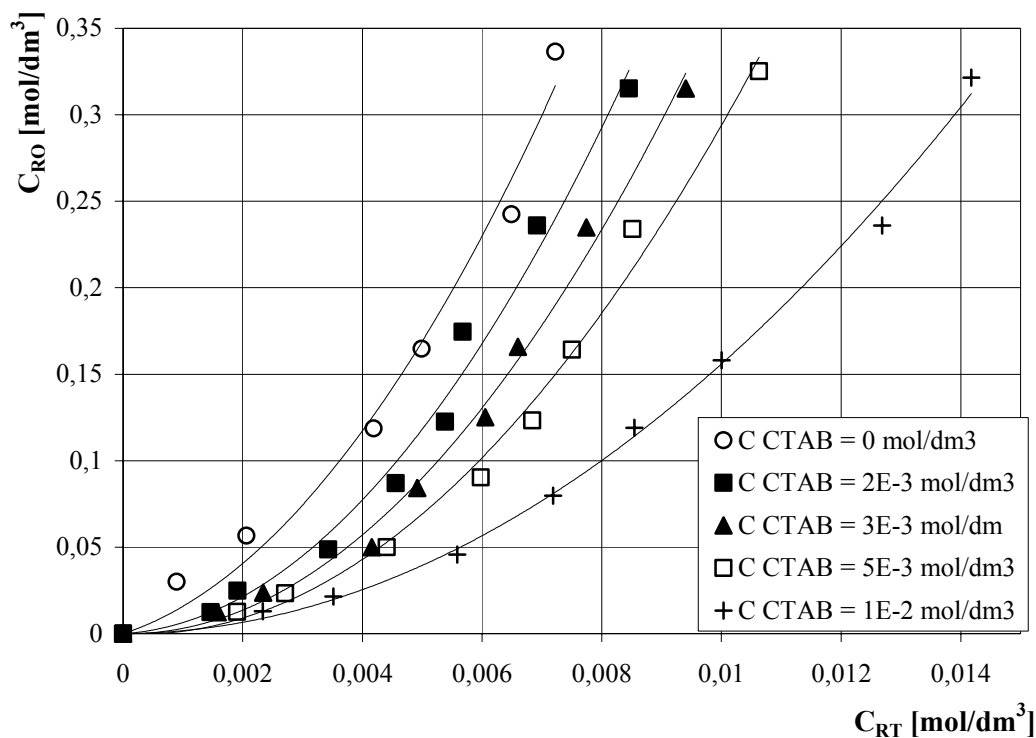
| Tab. 5.7. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – p-krezol – woda/CTAB. | | | |
|---|------------------------------|-------|----------------|
| C_{CTAB} , [mol/dm ³] | a, [dm ³ /mol] | b | R ² |
| 0 | 133,3 | 8,633 | 0,997 |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | 173,6 | 5,136 | 0,999 |
| $3 \cdot 10^{-3}$ | 153,6 | 4,200 | 0,999 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 132,8 | 3,665 | 0,999 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 91,40 | 2,512 | 0,999 |



Rys. 5.19. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia p-krezolu w fazie wodnej łącznie z micelną dla układu z CTAB

Zauważono, iż współczynnik podziału m_T podobnie jak w przypadku SDS-u rośnie ze wzrostem stężenia p-krezolu w fazie wodnej. Należy dodać, że obecność w układzie CTAB powoduje spadek jego wartości. Przypuszcza się, że dla niskich stężeń p-krezolu w fazie wodnej wszystkie molekuly są włączone w strukturę agregatów (jest ich nadmiar). Dla wyższych stężeń następuje powolne nasycanie się micel.

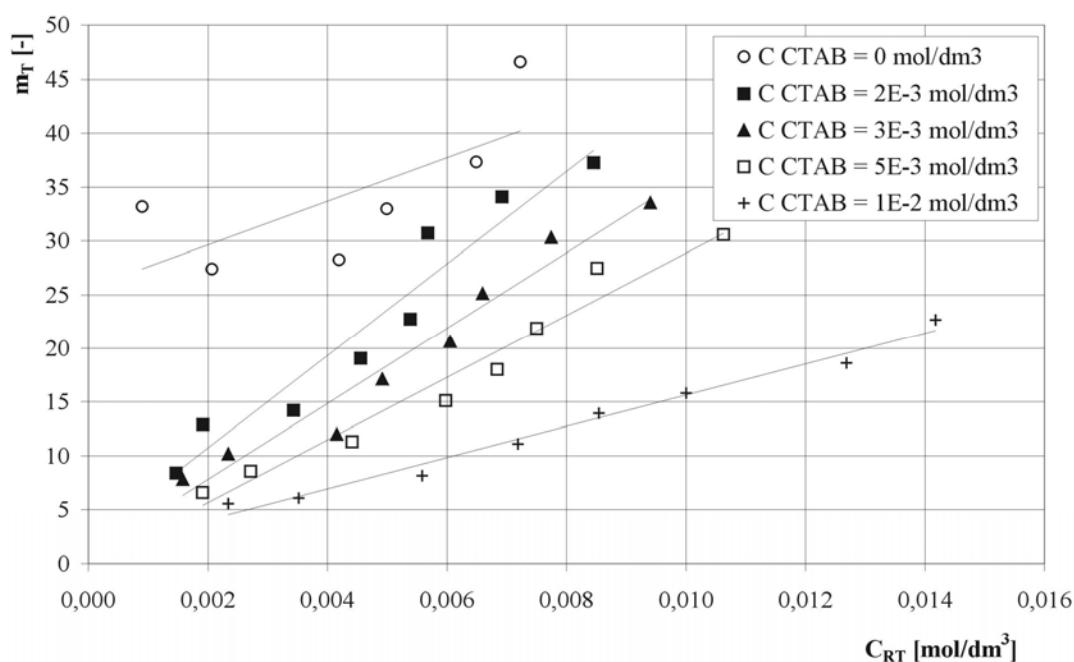
Wśród przebadanych fenoli najmniejszą rozpuszczalność w wodzie wykazuje 2,4-ksylenol. Linie równowagi ekstrakcyjnej (rys. 5.20.) w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/CTAB najbardziej przesuwają się w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej. Zostały one ekstrapolowane wielomianem drugiego stopnia, zaczynającym się w punkcie (0,0). W tym układzie współczynnik podziału m_T 2,4-ksylenolu, (rys. 5.21.) zmienia się w bardzo szerokim zakresie od wartości 5,6 dla najniższego stężenia 2,4-ksylenolu i największego stężenia surfaktantu do wartości 46,6 dla największego stężenia 2,4-ksylenolu i braku obecności surfaktantu.



Rys. 5.20. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/CTAB

W tabeli 5.8. zestawiono wartości stałych a i b oraz współczynnika R^2 dla układu ekstrakcyjnego z 2,4-ksylenolem w obecności CTAB.

| Tab. 5.8. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/CTAB. | | | |
|---|---------------------------|--------|----------------|
| C_{CTAB} , [mol/dm ³] | a, [dm ³ /mol] | b | R ² |
| 0 | 4506,1 | 11,278 | 0,985 |
| 2*10 ⁻³ | 4312,0 | 2,076 | 0,986 |
| 3*10 ⁻³ | 3653,1 | 0 | 0,996 |
| 5*10 ⁻³ | 2926,6 | 0 | 0,996 |
| 1*10 ⁻² | 1539,4 | 0,1989 | 0,996 |

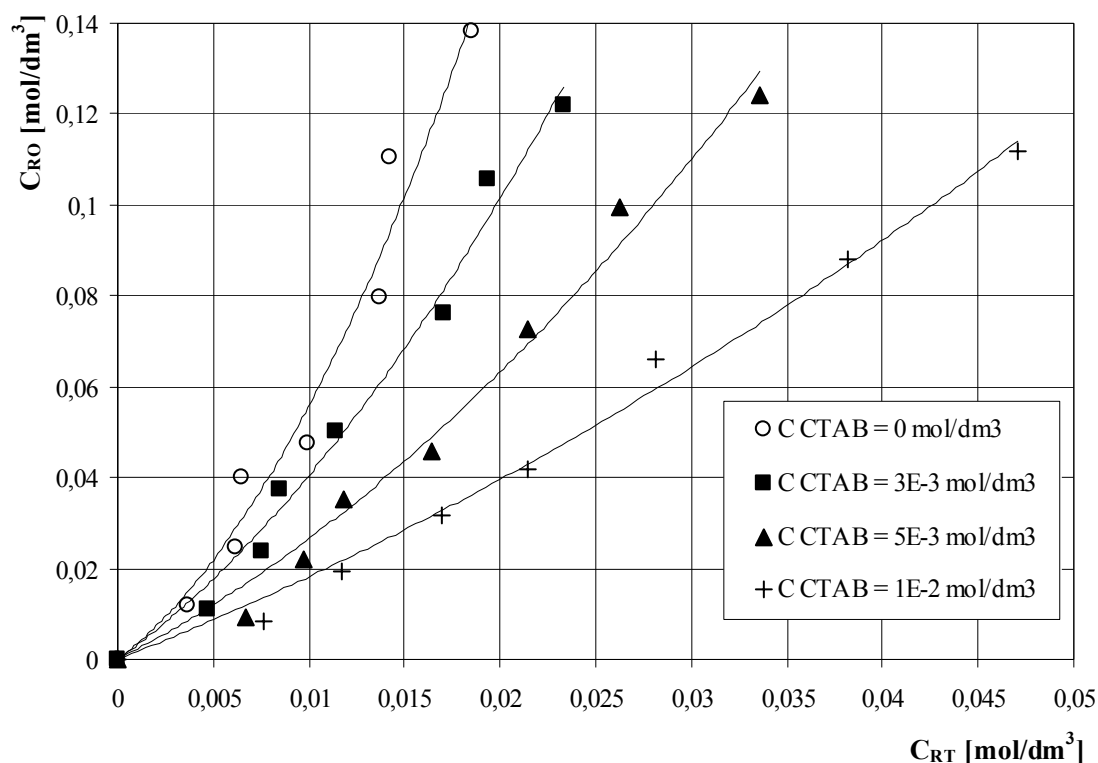


Rys. 5.21. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia 2,4-ksylenolu w fazie wodnej łącznie z micelną dla układu z CTAB

Analizując rys. 5.21. zauważono, że dla czystego układu wartość m_T zmienia się w zakresie od około 28 do około 47, tj. rośnie około 68%. Natomiast w przypadku największego stężenia CTAB=1*10⁻² mol/dm³ wartość współczynnika m_T rośnie od wartości 5,6 do wartości 22,7 tj. o 305%, dla całego przebadanego zakresu stężeń. Dla stałej wartości stężenia 2,4-ksylenolu w fazie wodnej (pionowe przecięcie rys. 5.21.), np. dla wartości C_{RT} =0,004 mol/dm³ wartość m_T maleje od wartości około 33 dla układu czystego do wartości 19 - spadek o 42%. Dla stężenia C_{CTAB} = 3*10⁻³ mol/dm³ zaobserwowano spadek m_T o 54% do wartości ok. 15. W układzie o stężeniu C_{CTAB} = 5*10⁻³ mol/dm³ wartość współczynnika podziału obniża się do wartości 11,5 tj. o 65%.

Wzrost stężenia bromku do wartości $C_{CTAB} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ powoduje obniżenie współczynnika podziału o 78,7% do wartości ok. 7.

Ostatnim przebadanym układem ekstrakcyjnym jest toluen – 1-naftol – woda/CTAB (rys. 5.22.). W tym przypadku zastosowano trzy stężenia bromku: 3; 5; 10 mmol/dm³. Przebieg krzywych równowagi ma analogiczny charakter, jak w przypadku zaprezentowanych wcześniej związków chemicznych.

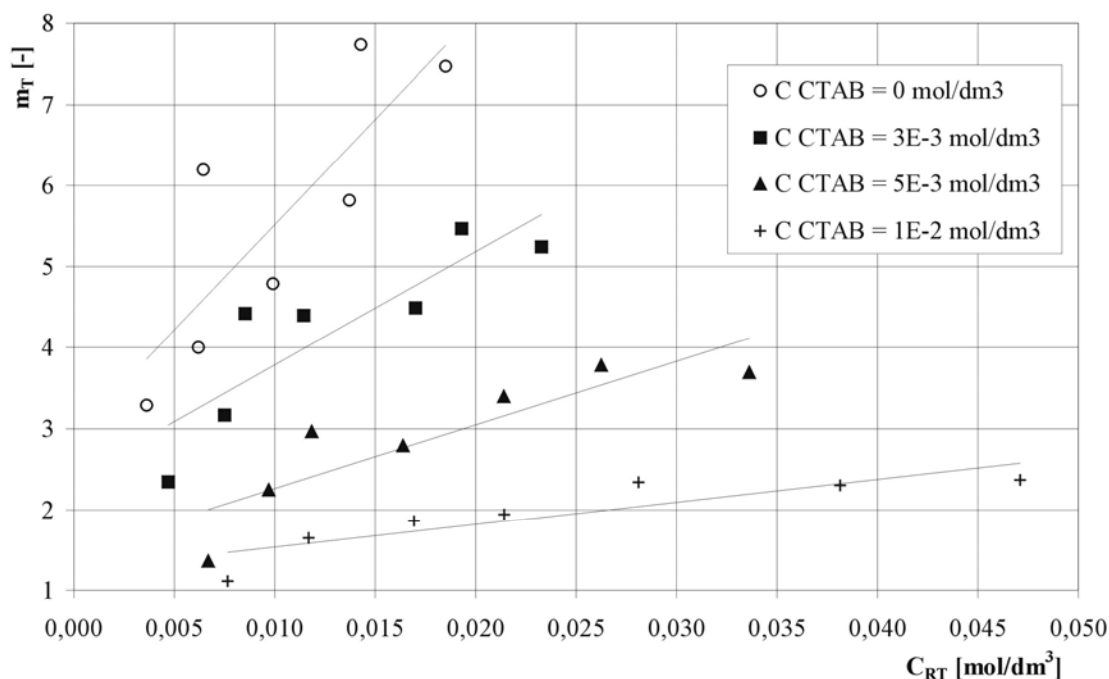


Rys. 5.22. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 1-naftol – woda/CTAB

Wraz ze wzrostem stężenia związku powierzchniowo-czynnego wzrastają stężenia równowagowe substancji ekstrahowanej w fazie wodnej i tym samym spada współczynnik podziału m_T , (rys. 5.23.). W tab. 5.9. przedstawiono wartości stałych a , b , R^2 dla tego układu.

| Tab. 5.9. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 1-naftol – woda/CTAB. | | | |
|---|------------------------------|-------|----------------|
| C_{CTAB} , [mol/dm ³] | a, [dm ³ /mol] | b | R ² |
| 0 | 241,25 | 3,169 | 0,969 |
| 3*10 ⁻³ | 102,38 | 3,028 | 0,986 |
| 5*10 ⁻³ | 50,424 | 2,154 | 0,986 |
| 1*10 ⁻² | 16,223 | 1,658 | 0,992 |

Wartości współczynnika podziału zmieniają się w zakresie 3,5 ÷ 7,5 dla układu bez obecności surfaktantu oraz od wartości 1,1 ÷ 2,4 dla układu o stężeniu CTAB=1*10⁻² mol/dm³. Można, zatem stwierdzić, że wzrost stężenia CTAB w tym zakresie, w skrajnych wartościach stężeń surowca (minimalne i maksymalne) powoduje około trzykrotny spadek wartości współczynnika podziału.



Rys. 5.23. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia 1-naftolu w fazie wodnej łącznie z micelną dla układu z CTAB

Podobnie jak w przypadku solubilizacji 1-naftolu w micelach SDS, agregaty zbudowane z kationowego CTAB wykazują dużą zdolność do włączania do swojej struktury cząsteczek badanego związku aromatycznego.

Podsumowując badania dotyczące solubilizacji fenoli w micelach CTAB nasuwają się następujące wnioski:

- Zdolność solubilizacji fenoli w micelach zbudowanych z CTAB rośnie ze wzrostem ich hydrofobowości.
- Charakter włączania badanych związków chemicznych w strukturę agregatów jest analogiczny jak w przypadku dodecylosiarczanu sodu - SDS.
- Wzrost stężenia CTAB w badanych układach ekstrakcyjnych powoduje zawsze zwiększenie wartości stężeń równowagowych w fazie wodnej (łącznie z micelarną).
- W przypadku wszystkich badanych w tej pracy dotychczas związków chemicznych nie zaobserwowano punktu świadczącego o maksimum zdolności solubilizacji solubilizatu (w badanym zakresie stężeń). Świadczy to o barku destrukcji micel ze wzrostem stężenia solubilizatu.
- Należy jednak oczekiwać, iż zwiększanie stężenia surfaktantu ogranicza się do wartości stężenia, przy którym nastąpi jego krystalizacja (osobna faza).

5.2.3. BROMKI DIALKILODIMETYLOAMONOWE

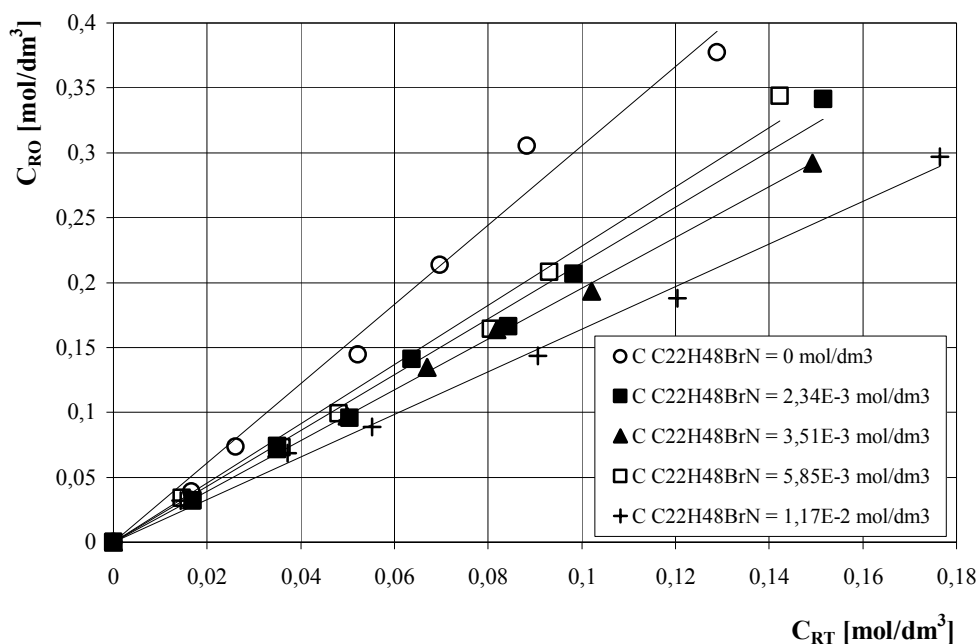
W literaturze brak jest informacji na temat równowag ekstrakcyjnych w obecności bromków dialkilodimetyloamonowych o różnej długości łańcuchów węglowodorowych. Struktura tych związków jest odmienna od budowy najczęściej cytowanego w literaturze CTAB, a obecność dwóch łańcuchów węglowodorowych może powodować nieznaną dotąd oddziaływanie. Wydaje się, że obecność dwóch równej długości łańcuchów hydrofobowych umożliwia tym surfaktantom tworzenie micel odwróconych. Jeśli w układzie ekstrakcyjnym wystąpią micelle odwrócone, to powinny one spowodować przesunięcie równowag ekstrakcyjnych na korzyść fazy organicznej.

W eksperymentach zastosowano kationowe surfaktanty z szeregu homologicznego soli dialkilodimetyloamonowych:

- $C_{22}H_{48}BrN$ – bromek didecyldimetyloamonowy, $CMC=1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$,
- $C_{26}H_{56}BrN$ – bromek didodecyldimetyloamonowy, $CMC=3,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$,
- $C_{30}H_{64}BrN$ – bromek ditetradecyldimetyloamonowy, $CMC=1,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$.

Równowagę ekstrakcyjną każdego układu w obecności poszczególnych surfaktantów porównywano z równowagą ekstrakcyjną odpowiedniego układu czystego - bez dodatku surfaktantu.

Rys. 5.24. przedstawia równowagę ekstrakcyjną w układzie toluen – fenol – woda/ $C_{22}H_{48}BrN$. Zauważono podobnie jak w przypadku SDS-u oraz CTAB-u, przesunięcie linii równowagi w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej. Wartości współczynników kierunkowych dla poszczególnych stężeń surfaktantu oraz wartość R^2 zaprezentowano w tab. 5.10.



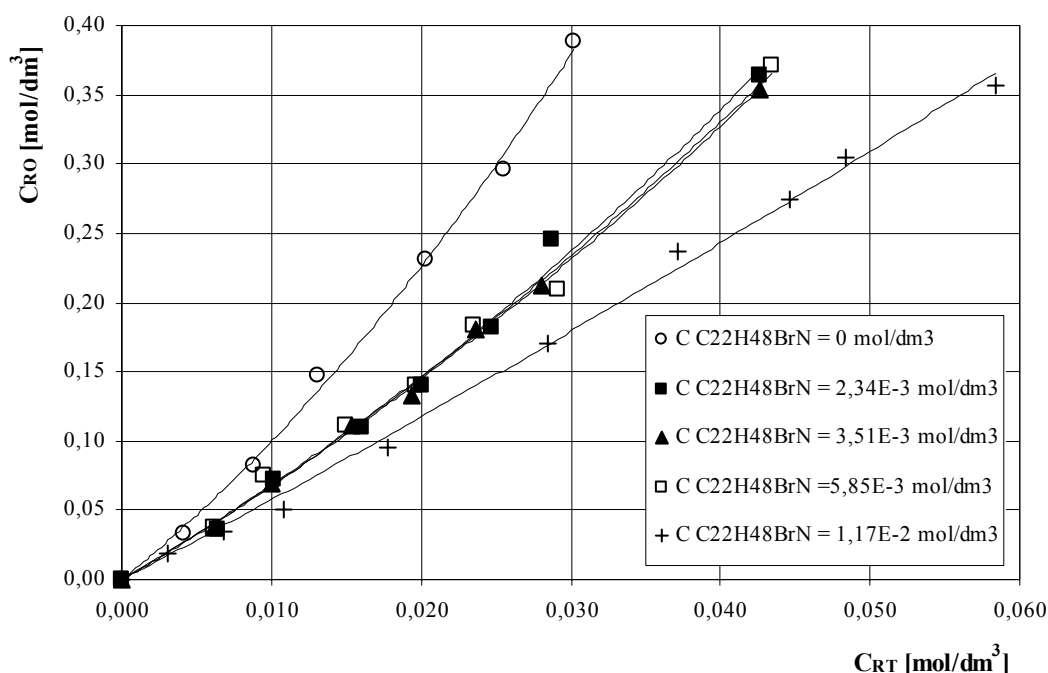
Rys. 5.24. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – fenol – woda/ $C_{22}H_{48}BrN$

| Tab. 5.10. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – fenol – woda/ $C_{22}H_{48}BrN$. | | |
|---|-------------|-------|
| $C_{C_{22}H_{48}BrN}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| 0 | 3,269 | 0,986 |
| $2,34 \cdot 10^{-3}$; (2xCMC) | 2,152 | 0,992 |
| $3,51 \cdot 10^{-3}$; (3xCMC) | 1,957 | 0,999 |
| $5,85 \cdot 10^{-3}$; (5xCMC) | 2,280 | 0,989 |
| $1,17 \cdot 10^{-2}$; (10xCMC) | 1,641 | 0,995 |

Współczynnik podziału w tym układzie ma wartość stałą, dla danego stężenia związku powierzchniowo-czynnego. Dwukrotny, trzykrotny oraz pięciokrotny wzrost stężenia badanego bromku, powyżej wartość CMC dla czystego układu, powoduje średnio spadek wartości m_T o około 35%. Dziesięciokrotny wzrost stężenia surfaktantu powoduje spadek m_T o 49,8%. Mimo, że budowa bromku didecyldimetyloamonowego predestynuje do tworzenia micel odwróconych w fazie organicznej (dwa łańcuchy alkilowe), nie zauważono efektu wzrostu stężenia w fazie organicznej. Zatem bromek didecyldimetyloamonowy tworzy przypuszczalnie micelle w fazie wodnej, do wnętrza których wnika fenol.

W kolejnej fazie badań przebadano układ ekstrakcyjny toluen – p-krezol – woda/ $C_{22}H_{48}BrN$, rys. 5.25. Wartości stałych a i b oraz R^2 dla tego układu zostały zestawione

w tab. 5.11., wartość współczynnika podziału m_T została wykreślona graficznie na rys. 5.26.



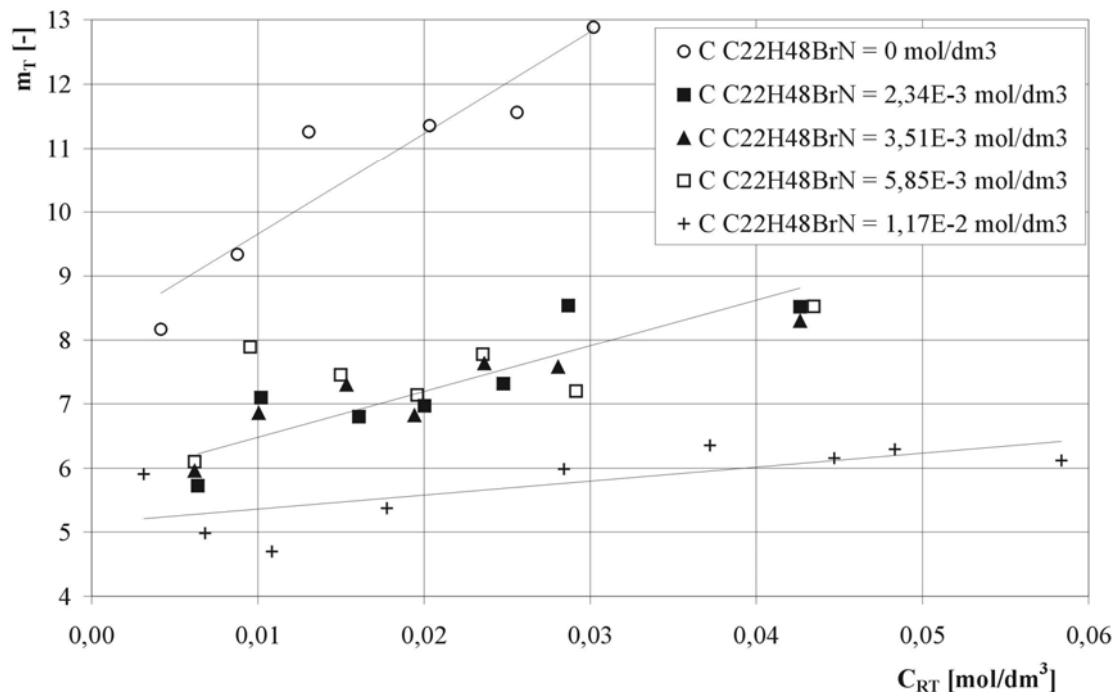
Rys. 5.25. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – p-krezol – woda/C₂₂H₄₈BrN

Linie równowagi w tym układzie zostały ekstrapolowane wielomianem drugiego stopnia, wg zależności 5.3. W obecności surfaktantu przesuwają się one w kierunku wyższego stężenia w fazie wodnej. Podobnie, jak w przypadku układu z fenolem, 2, 3, 5 krotny wzrost stężenia związku powierzchniowo-czynnego powyżej wartość CMC, powoduje stałe przesunięcie linii równowagi i spadek wartości współczynnika podziału.

| Tab. 5.11. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – p-krezol – woda/ C ₂₂ H ₄₈ BrN. | | | |
|--|---------------------------|-------|----------------|
| C ₂₂ H ₄₈ BrN, [mol/dm ³] | a, [dm ³ /mol] | b | R ² |
| 0 | 133,3 | 8,633 | 0,997 |
| 2,34*10 ⁻³ | 58,265 | 6,153 | 0,994 |
| 3,51*10 ⁻³ | 47,297 | 6,285 | 0,999 |
| 5,85*10 ⁻³ | 46,888 | 6,380 | 0,995 |
| 1,17*10 ⁻² | 10,443 | 5,658 | 0,997 |

Zaobserwowano, iż wartość m_T dla stałego stężenia surfaktantu, nieznacznie rośnie ze wzrostem stężenia p-krezolu w fazie wodnej (por. rys. 5.26.). Dla układu czystego, wartość m_T rośnie w zakresie 8,17÷12,89. W przypadku obecności surfaktantu (2, 3, 5 x

CMC) wartość współczynnika podziału zmienia się w zakresie $5,7 \div 8,5$ (spadek od 30% do 35%) Dziesięciokrotny wzrost stężenia bromku powoduje obniżenie wartości m_T do $4,7 \div 6,1$ (spadek o 42,5% do 52,7%).

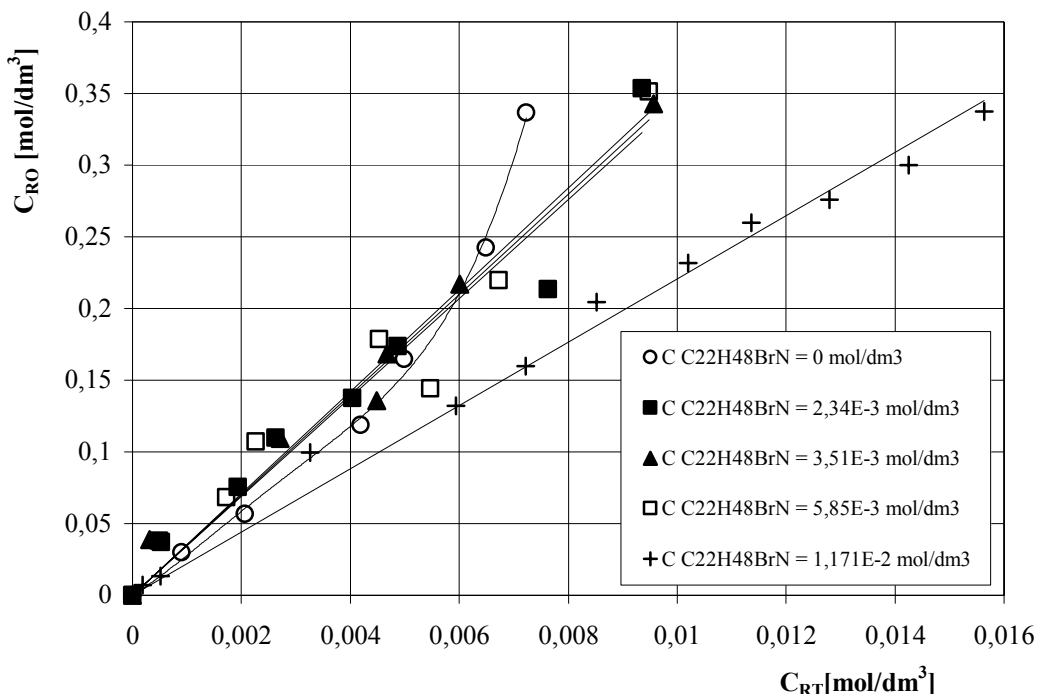


Rys. 5.26. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia p-krezolu w fazie wodnej łącznie z micelną dla układu z $C_{22}H_{48}BrN$

Porównując uzyskane wyniki eksperymentów z bromkiem heksadecylotrimetyloamonowym (CTAB) oraz z $C_{22}H_{48}BrN$ można stwierdzić, iż zdolność do solubilizacji cząsteczek p-krezolu jest większa w przypadku CTAB. Przejawia się to większym obniżeniem współczynnika podziału m_T . Efekt ten tłumaczy się tym, iż micelle CTAB wykazują większe powinowactwo do fazy wodnej (mniejsza objętość grupy alkilowej w cząsteczce CTAB). Stężenie fenoli, które są obecne w strukturze micel CTAB jest większe.

Najbardziej hydrofobowym z przebadanych fenoli jest 2,4-ksylenol. Równowagę ekstrakcyjną w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/ $C_{22}H_{48}BrN$ wykreślono na rys. 5.27, wartości współczynników podziału zamieszczono w tab. 5.12. Na podstawie badań z CTAB przewidywano, iż równowaga ekstrakcyjna z $C_{22}H_{48}BrN$ będzie przesunięta w stronę wyższych stężeń w fazie wodnej. Efekt ten zaobserwowano znacząco jedynie w przypadku największego stężenia $C_{22}H_{48}BrN$, przekraczającego dziesięciokrotnie wartość CMC dla układu czystego. Wartość współczynnika podziału spada od wartości ok.

38,5 do wartości ok. 22,1 (spadek o 42,6%). Porównując wyniki uzyskane dla $C_{22}H_{48}BrN$ z wynikami uzyskanymi dla CTAB (rys. 5.20.) nie zaobserwowano analogii w przesunięciu linii równowagi.

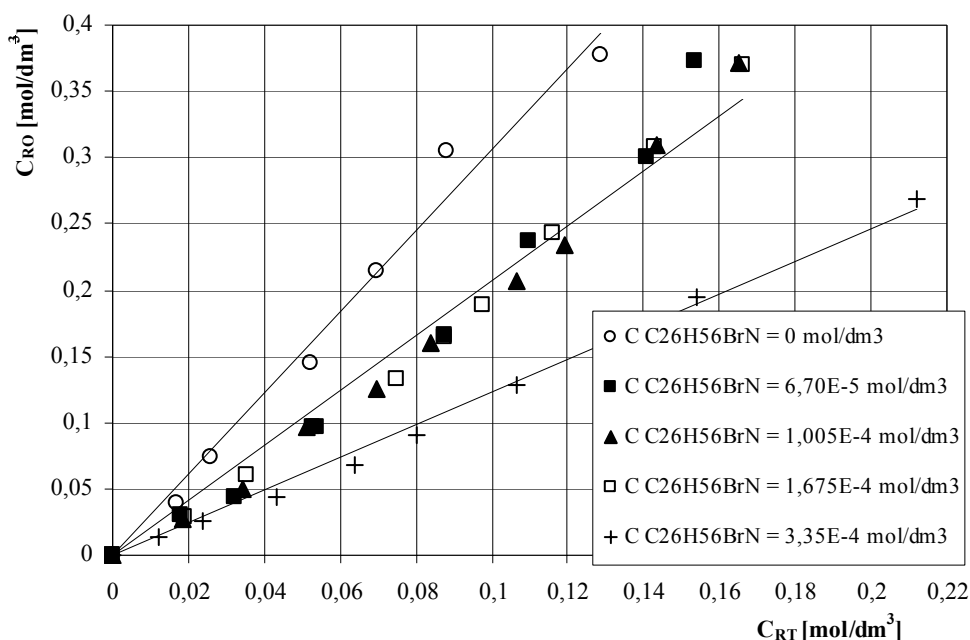


Rys. 5.27. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/ $C_{22}H_{48}BrN$

| Tab. 5.12. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/ $C_{22}H_{48}BrN$. | | |
|--|-------------|-------|
| $C_{C_{22}H_{48}BrN}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| $2,34 \cdot 10^{-3}$ | 35,54 | 0,981 |
| $3,51 \cdot 10^{-3}$ | 34,98 | 0,950 |
| $5,85 \cdot 10^{-3}$ | 34,51 | 0,950 |
| $1,17 \cdot 10^{-2}$ | 22,07 | 0,991 |

Wartość współczynnika podziału dla bez surfaktantu nie jest stała (por. rys. 5.21.) wpływ surfaktantu na równowagę ekstrakcyjną podzielono na dwa zakresy: $0 < C_{RT} < 0,006$ mol/dm³ oraz $C_{RT} > 0,006$ mol/dm³. Poniżej $C_{RT} = 0,006$ mol/dm³ nie zauważono wpływu stężenia badanego bromku na przebieg linii równowagi (punkty leżą bardzo blisko siebie). Powyżej $C_{RT} = 0,006$ mol/dm³ obecność surfaktantu powoduje przesunięcie linii równowagi w stronę wyższych stężeń w fazie wodnej i spadek wartości współczynnika podziału. Spadek współczynnika podziału jest największy dla największego stężenia surfaktantu tj. $1,17 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³.

Na rys. 5.28. przedstawiono krzywe równowagi w układzie toluen – fenol – woda/ $C_{26}H_{56}BrN$, a w tabeli 5.13. wartości m_T oraz R^2 . Analogicznie jak w przypadku równowagi z $C_{22}H_{48}BrN$ linie równowagi w tym układzie przesuwają się w kierunku większych stężeń w fazie wodnej. Dwu-, trzy- oraz pięciokrotny wzrost stężenia surfaktantu powyżej wartość CMC dla czystego układu powoduje spadek wartości m_T o odpowiednio: 33,1%, 36,7%, oraz 36,5%. Stwierdzono, że długość łańcucha alkilowego w układzie ekstrakcyjnym z fenolem nie wpływa znacząco na wartość współczynnika podziału m_T przypadku stężeń dwu-, trzy-, pięciokrotnie większych, od CMC. W przypadku $C_{22}H_{48}BrN$ zaobserwowano spadek m_T o około 35% (por. rys. 5.24.).



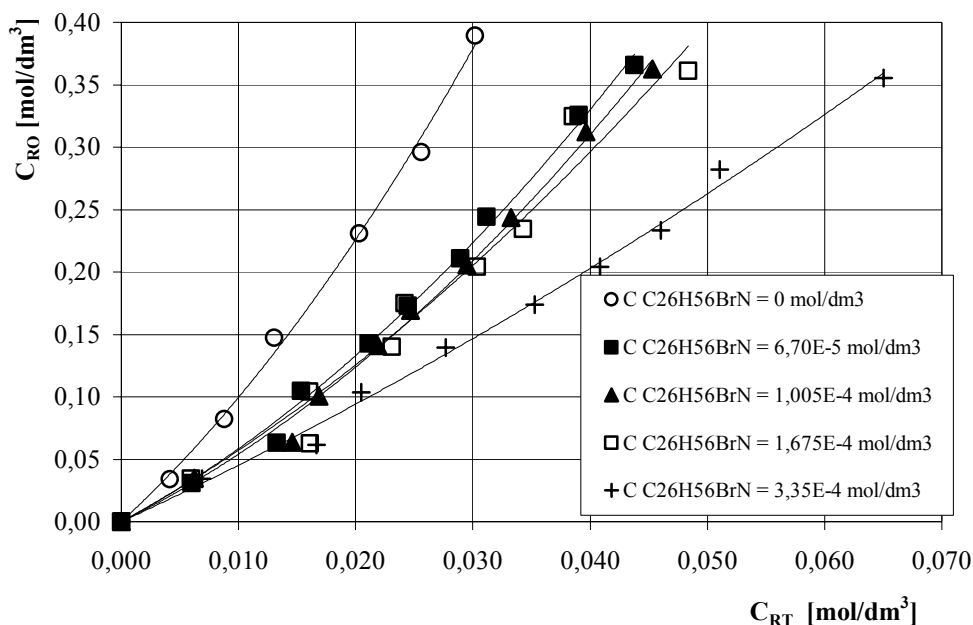
Rys. 5.28. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – fenol – woda/ $C_{26}H_{56}BrN$

| Tab. 5.13. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – fenol – woda/ $C_{26}H_{56}BrN$. | | |
|---|-------------|-------|
| $C_{C_{26}H_{56}BrN}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| 0 | 3,269 | 0,986 |
| $6,70 \cdot 10^{-5}$; (2xCMC) | 2,187 | 0,974 |
| $1,005 \cdot 10^{-4}$; (3xCMC) | 2,070 | 0,981 |
| $1,675 \cdot 10^{-4}$; (5xCMC) | 2,076 | 0,983 |
| $3,35 \cdot 10^{-4}$; (10xCMC) | 1,235 | 0,994 |

W układzie, w którym stężenie surfaktantu dziesięciokrotnie przekracza wartość CMC zauważono spadek wartości współczynnika podziału o 62,2%. Duże stężenie micel w układzie powoduje znaczną solubilizację fenolu w tym układzie. W tym przypadku do

agregatów micelarnych łatwo wbudowuje się fenol, co przejawia się bezpośrednio we wzroście stężenia fenolu w fazie wodnej. Największe przebadane stężenie fenolu nie powoduje destrukcji micel. Odnosząc uzyskane wyniki z $C_{26}H_{56}BrN$ do wyników z $C_{22}H_{48}BrN$ stwierdzono, że dłuższy surfaktant bardziej obniża wartość m_T . Dlatego długość łańcucha alkilowego surfaktantu ma wpływ na proces solubilizacji fenolu.

Kolejnym przebadanym układem ekstrakcyjnym jest: toluen – p-krezol – woda/ $C_{26}H_{56}BrN$ (rys. 5.29.). Wartości stałych a i b zostały zaprezentowane w tab. 5.14., wartość m_T wykreślono graficznie na rys. 5.30.

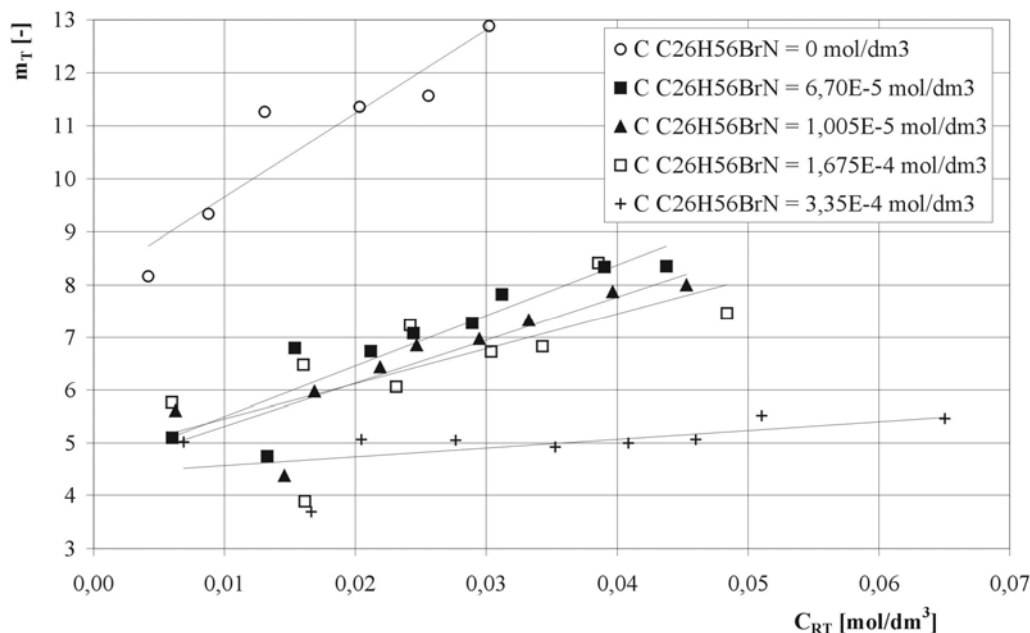


Rys. 5.29. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – p-krezol – woda/ $C_{26}H_{56}BrN$

| Tab. 5.14. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – p-krezol – woda/ $C_{26}H_{56}BrN$ | | | |
|---|------------------------------|-------|----------------|
| $C_{C_{26}H_{56}BrN}$, [mol/dm ³] | a, [dm ³ /mol] | b | R ² |
| 0 | 133,3 | 8,633 | 0,997 |
| $6,70 \cdot 10^{-5}$ | 80,108 | 5,047 | 0,996 |
| $1,005 \cdot 10^{-4}$ | 70,019 | 4,631 | 0,995 |
| $1,675 \cdot 10^{-4}$ | 56,130 | 5,160 | 0,967 |
| $3,35 \cdot 10^{-4}$ | 18,196 | 4,344 | 0,995 |

Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w obecności $C_{26}H_{56}BrN$ przesuwają się w kierunku fazy wodnej. Dwu-, trzy-, pięciokrotne zwiększenie stężenia powyżej wartości CMC powoduje obniżenie współczynnika podziału m_T od wartości ok. 8,2 do wartości 5,1

dla najmniejszego stężenia p-krezolu w fazie wodnej (spadek o średnio 38%), (por. rys. 5.30.). Dla stężenia p-krezolu w fazie wodnej równego $0,03 \text{ mol/dm}^3$ wartość m_T obniża się o 42% od wartości 12,9 do ok. 7,5. Zwiększenie stężenia surfaktantu do wartości $3,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ powoduje obniżenie wartości m_T do ok. 4,8 tj. o 63%.

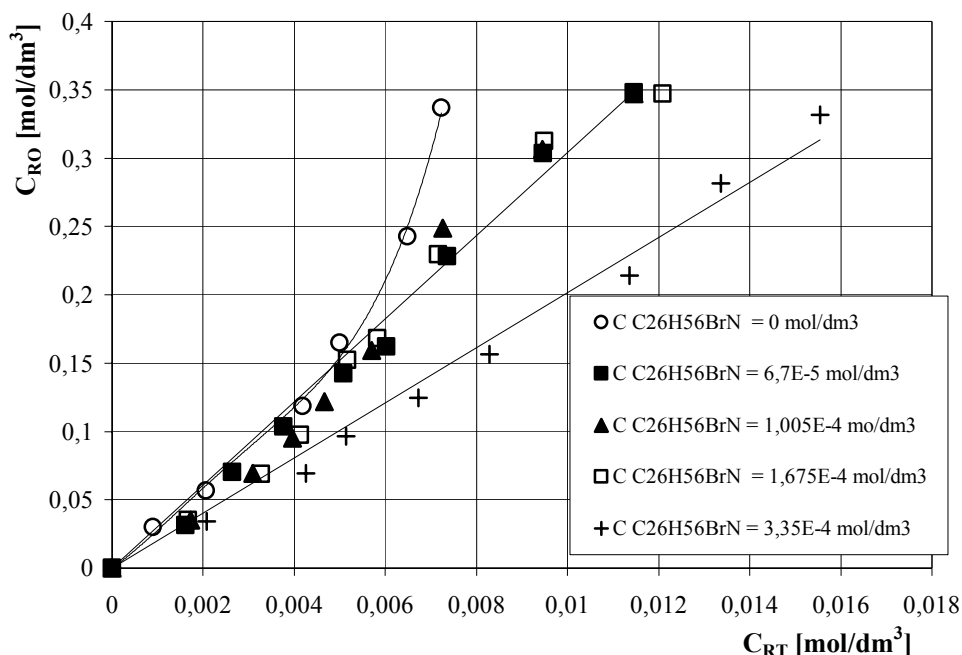


Rys. 5.30. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia p-krezolu w fazie wodnej łącznie z micelną dla układu z $C_{26}H_{56}BrN$

Obniżenie wartości współczynnika podziału m_T w tym układzie ekstrakcyjnym ma analogiczny charakter, jak w przypadku zastosowania bromku o krótszym łańcuchu. Interesujący jest fakt, iż dla tego układu ekstrakcyjnego zarysowuje się rozsuniecie linii równowagi dla stężeń surfaktantu dwu-, trzy-, pięciokrotnie przekraczającego wartość CMC. Nie mniej jednak zmiany w wartości współczynnika podziału są niewielkie.

Równowagę ekstrakcyjną w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/ $C_{26}H_{56}BrN$ przedstawia rys. 5.31., wartości współczynnika kierunkowego prostych oraz współczynnika korelacji zamieszczono w tab. 5.15. Przebieg linii równowagi jest analogiczny w stosunku do równowagi zaprezentowanej na rys. 5.27. Poniżej stężenia 2,4-ksylenolu równego $0,005 \text{ mol/dm}^3$ w fazie wodnej nie zaobserwowano wpływu surfaktantu na wartość stężeń równowagowych. Znaczny spadek wartości współczynnika podziału zaobserwowano tylko powyżej stężeń $C_{RT}=0,005 \text{ mol/dm}^3$. Dziesięciokrotnie wyższe stężenie surfaktantu od wartości CMC dla układu czystego, powoduje obniżenie

współczynnika podziału wartości ok. 20,15. Dwu-, trzy-, pięciokrotne przekroczenie wartości CMC powoduje spadek wartości m_T do około 30,1.



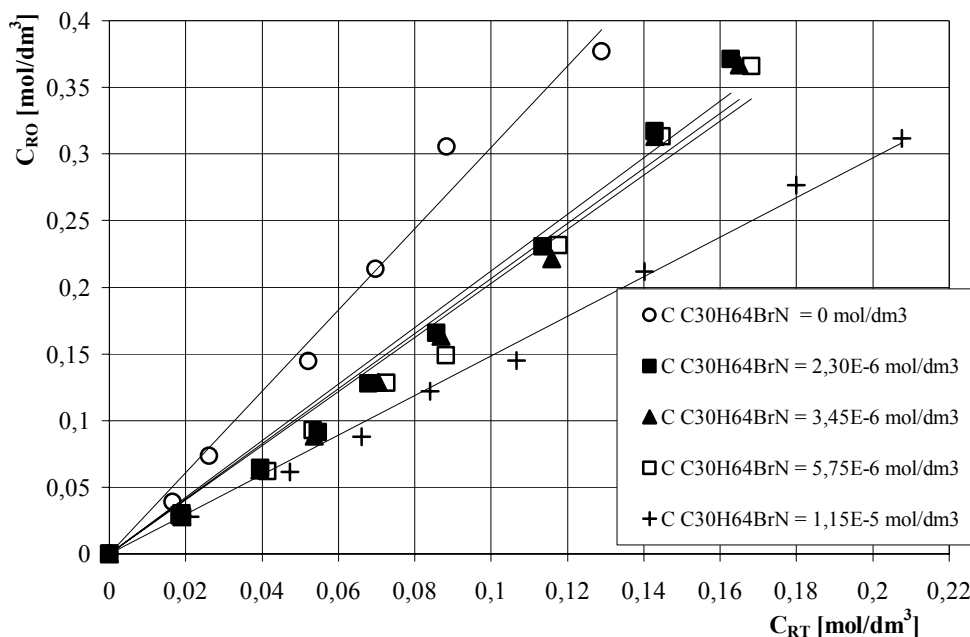
Rys. 5.31. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/ $C_{26}H_{56}BrN$

Można, zatem stwierdzić, analogicznie jak w przypadku $C_{22}H_{48}BrN$, że zdolność do solubilizacji 2,4-ksylenolu w micelach $C_{26}H_{56}BrN$ jest duża tylko dla wysokich stężeń surfaktantu i dla stężenia $C_{RT} > 0,005$ mol/dm³.

| Tab. 5.15. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/ $C_{26}H_{56}BrN$. | | |
|--|-------------|-------|
| $C_{C26H56BrN}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| $6,70 \cdot 10^{-5}$ | 30,14 | 0,988 |
| $1,005 \cdot 10^{-4}$ | 30,40 | 0,972 |
| $1,675 \cdot 10^{-4}$ | 29,72 | 0,974 |
| $3,35 \cdot 10^{-4}$ | 20,15 | 0,987 |

Ostatnim przebadanym kationowym związkem powierzchniowo-czynnym jest bromek ditetradecylodimetyloamonowy, $C_{30}H_{64}BrN$. Jego wartość CMC wynosi $1,15 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ i jest ponad 1000 razy mniejsza od wartości CMC dla $C_{22}H_{48}BrN$ oraz około 30 mniejsza od wartości CMC dla $C_{26}H_{56}BrN$. Zastosowanie takiego surfaktantu pociąga za sobą korzyści ze względu na małą ilość surfaktantu obecnego w układzie ekstrakcyjnym.

Równowagę ekstrakcyjną w układzie toluen – fenol – woda/ $C_{30}H_{64}BrN$ przedstawiono na rys. 5.32. Wartości m_T oraz R^2 zostały zestawione w tab. 5.16.



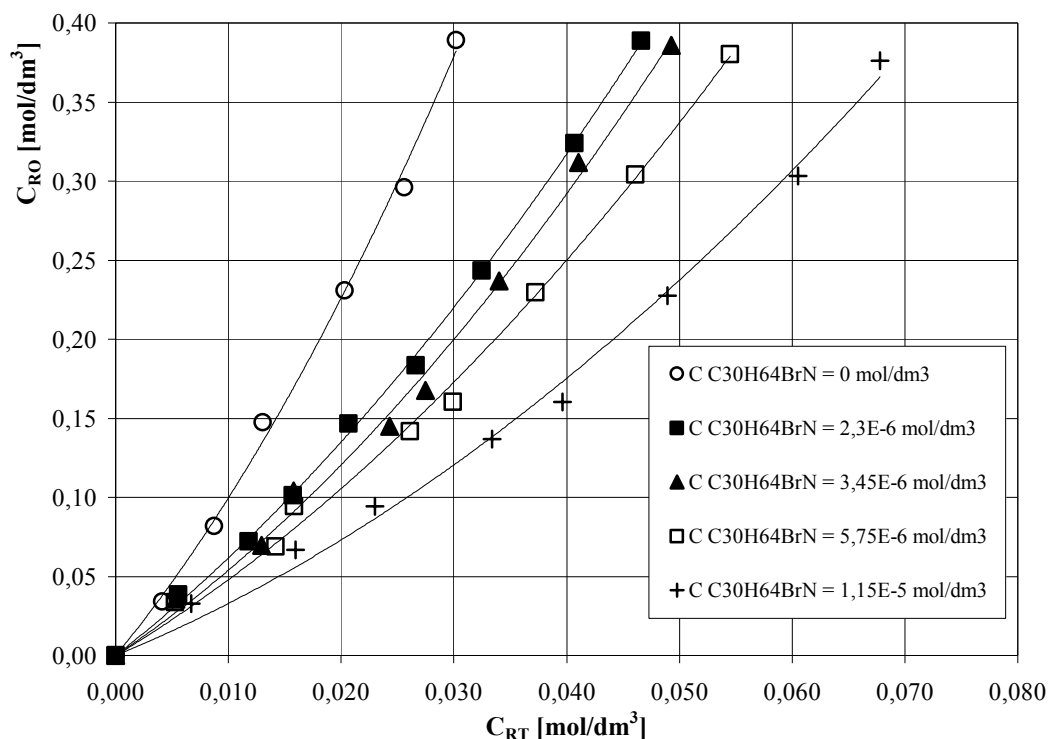
Rys. 5.32. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – fenol – woda/ $C_{30}H_{64}BrN$

Przebieg linii równowagi ekstrakcyjnej w tym układzie ma analogiczny charakter jak w przypadku krótszych bromków dialkiliowych dla fenolu. W tym układzie zaobserwowano zbliżone obniżenie wartości współczynnika podziału dla trzech stężeń $C_{30}H_{64}BrN$. Dla stężenia dwukrotnie przekraczającego CMC, m_T spada o 35%, dla trzykrotnie większego niż CMC spada o 36,8% dla pięciokrotnie większego spada o 37,9%. Dziesięciokrotne przekroczenie wartości CMC powoduje obniżenie wartości m_T o 54,5%.

| Tab. 5.16. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – fenol – woda/ $C_{30}H_{64}BrN$ | | |
|---|-------------|-------|
| $C_{C_{30}H_{64}BrN}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| 0 | 3,269 | 0,986 |
| $2,30 \cdot 10^{-6}$; 2xCMC | 2,124 | 0,980 |
| $3,45 \cdot 10^{-6}$; 3xCMC | 2,066 | 0,978 |
| $5,75 \cdot 10^{-6}$; 5xCMC | 2,031 | 0,976 |
| $1,15 \cdot 10^{-5}$; 10xCMC | 1,486 | 0,995 |

Interesującym układem równowagowym jest toluen – p-krezol – woda/ $C_{30}H_{64}BrN$, (rys. 5.33.). W przeciwieństwie do układów z bromkami dialkiliowymi przedstawionymi powyżej, linie równowagi ekstrakcyjnej w tym wykazują zróżnicowane przesunięcie na

korzystać fazy wodnej w zależności od ilości zastosowanego surfaktantu. Współczynnik m_T został graficznie zaprezentowany na rys. 5.34., wartości stałych a i b oraz R^2 w tab. 5.17.

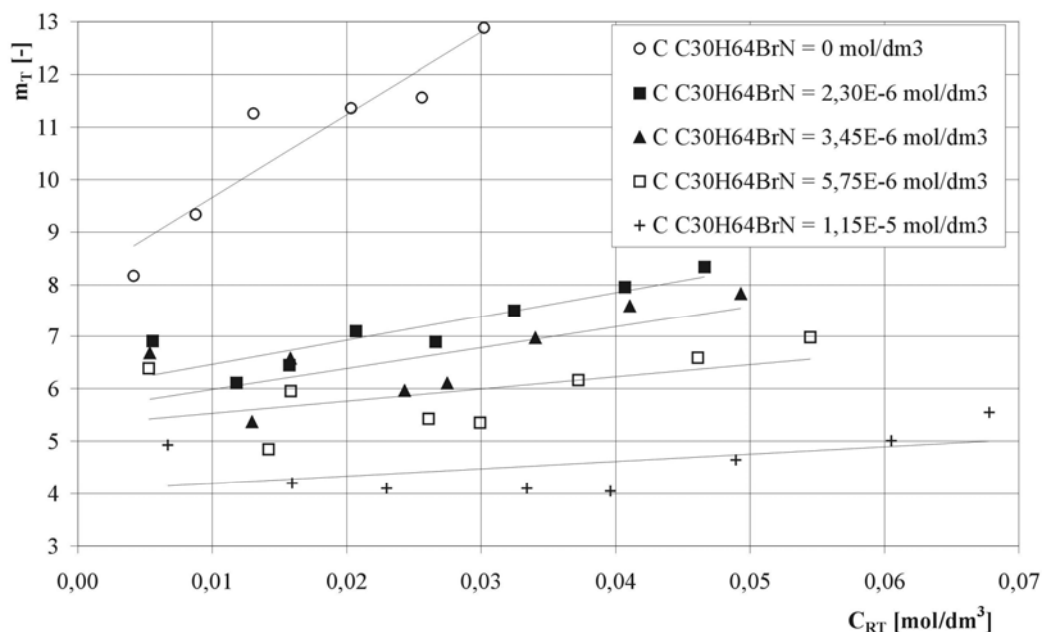


Rys. 5.33. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – p-krezol – woda/ $C_{30}H_{64}BrN$

| Tab. 5.17. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – p-krezol – woda/ $C_{30}H_{64}BrN$ | | | |
|---|---------------------------------|-------|-------|
| $C_{C_{30}H_{64}BrN}$, [mol/dm ³] | a , [dm ³ /mol] | b | R^2 |
| 0 | 133,3 | 8,633 | 0,997 |
| $2,30 \cdot 10^{-6}$ | 58,625 | 5,581 | 0,999 |
| $3,45 \cdot 10^{-6}$ | 63,583 | 4,755 | 0,996 |
| $5,75 \cdot 10^{-6}$ | 48,712 | 4,302 | 0,996 |
| $1,15 \cdot 10^{-5}$ | 36,418 | 2,926 | 0,995 |

Przebieg linii równowagi w tym układzie ma analogiczny jak w przypadku równowagi toluen – p-krezol – woda/CTAB (rys. 5.18.). Linie równowagi wykazują charakterystyczne rozsuniecie, wartość współczynnika podziału maleje ze wzrostem stężenia surfaktantu. Dla dwukrotnie przekraczającego wartość CMC stężenia badanego bromku i najmniejszego stężenia p-krezolu w fazie wodnej wartość m_T maleje od wartości 8,17 (układ czysty) do wartości 6,90 (spadek o 15,5%). W przypadku równowagi, w której wartość stężenia $C_{30}H_{64}BrN$ trzykrotnie przekracza wartość CMC, współczynnik podziału maleje do wartości 6,67 (spadek o 18,4%), natomiast, gdy stężenie badanego bromku jest pięciokrotnie większe, zauważono spadek m_T do wartości 6,38 (o 21,8%). Największy

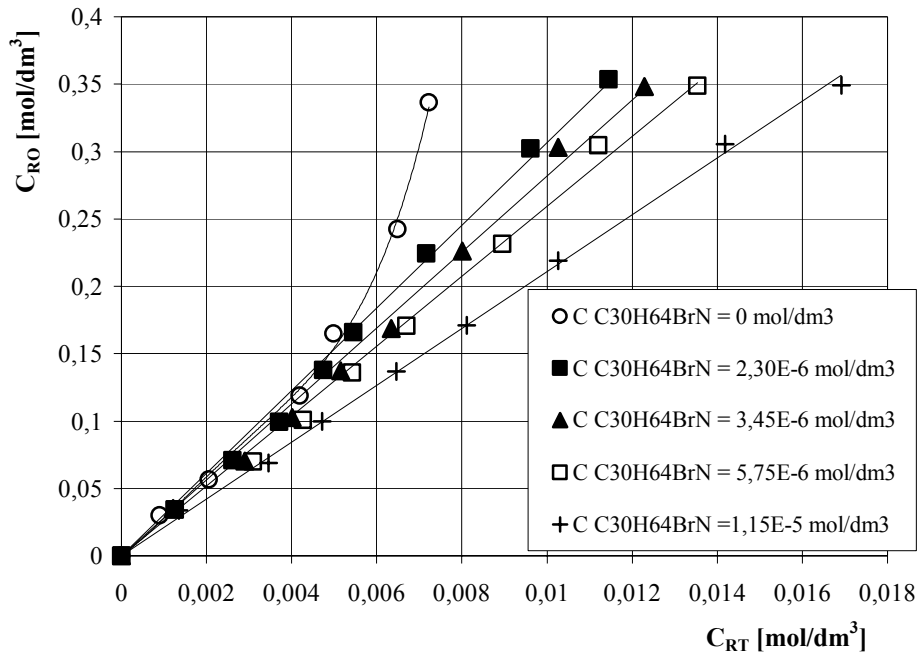
spadek wartości m_T do wartości 4,93 (spadek o 39,7%) zaobserwowano dla największego stężenia $C_{30}H_{64}BrN$, tj. dziesięciokrotnie przekraczającego wartość CMC.



Rys. 5.34. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia p-krezolu w fazie wodnej łącznie z micelną dla układu z $C_{30}H_{64}BrN$

W przypadku stężenia p-krezolu w fazie wodnej równego $0,03 \text{ mol/dm}^3$ wartość współczynnika podziału maleje odpowiednio o ok. 43%; 48%; 54%; oraz o 65% dla stężeń dwu-, trzy-, pięć-, oraz dziesięciokrotnie przekraczających wartość krytycznego stężenia micelnego. Na uwagę ponadto zasługuje fakt, iż wartość współczynnika podziału m_T tylko nieznacznie rośnie w obrębie tego samego stężenia surfaktantu. Natomiast w przypadku układu czystego wartość współczynnika podziału rośnie bardzo szybko od wartości 8,17 do wartości 12,89 to jest o 57,8%.

Ostatnim przebadanym układem ekstrakcyjnym zawierającym kationowy surfaktant jest równowaga toluen – 2,4-ksylenol – woda/ $C_{30}H_{64}BrN$. Linie równowagowe przedstawiono na rys. 5.35., wartości współczynnika podziału m_T oraz współczynnika korelacji R^2 przedstawiono w tab. 5.18.



Rys. 5.35. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia 2,4-ksylenolu w surowcu dla układu z $C_{30}H_{64}BrN$

Tab. 5.18. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/ $C_{30}H_{64}BrN$.

| $C_{C_{30}H_{64}BrN}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
|--|-------------|-------|
| $2,30 \cdot 10^{-6}$ | 30,656 | 0,996 |
| $3,45 \cdot 10^{-6}$ | 28,159 | 0,995 |
| $5,75 \cdot 10^{-6}$ | 25,931 | 0,996 |
| $1,15 \cdot 10^{-5}$ | 21,073 | 0,999 |

Analizując rys. 5.35. zaobserwowano, iż linie równowagi ekstrakcyjnej nieznacznie przesuwają się w kierunku fazy wodnej ze wzrostem stężenia związku powierzchniowo-czynnego. Dla stężenia $C_{RT} < 0,003$ mol/dm³ przesunięcie linii równowagi jest praktycznie niezauważalne. Linie równowagi w układzie z surfaktantem są prostymi i współczynnik podziału w przebadanym zakresie stężeń ma wartość w przybliżeniu stałą. Analogicznie jak

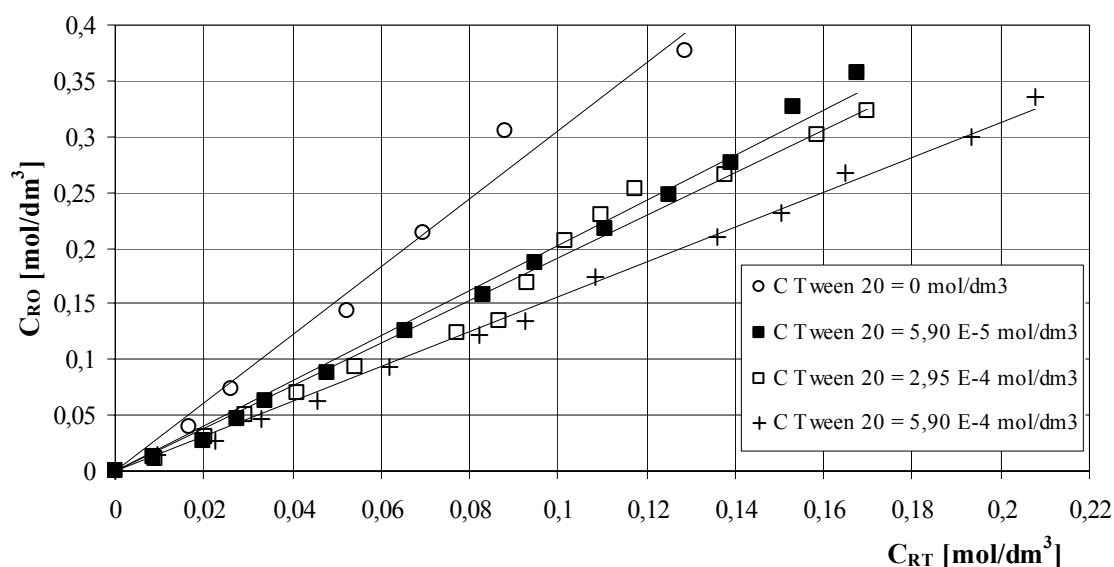
w wyżej przedstawionych układach równowagowych, wartość liczbowa m_T spada w obecności badanego surfaktantu. Zastosowanie bromku o stężeniu dwukrotnie przekraczającym wartość krytycznego stężenia micelnego powoduje obniżenie wartości współczynnika podziału o 34,9%. Obecność większej ilości związku powierzchniowo-czynnego w układzie ekstrakcyjnym powoduje spadek m_T o 40% dla $C_{C_{30}H_{64}BrN} = 3 \times CMC$, o 44,9% dla $C_{C_{30}H_{64}BrN} = 5 \times CMC$ oraz o 55,1% dla $C_{C_{30}H_{64}BrN} = 10 \times CMC$.

W przypadku najdłuższego bromku dialkilowego zauważono charakterystyczne rozsuniecie linii równowagi, podobnie jak w przypadku bromku heksadecylotrimetyloamonowego CTAB.

5.2.4. TWEENY

W kolejnej fazie eksperymentów skoncentrowano się na równowagach ekstrakcyjnych fenoli w obecności niejonowych związków powierzchniowo-czynnych. Ich przedstawicielami są: Tween 20 (*ang. polyoxyethylenesorbitan monolaurate*) oraz Tween 40 (*ang. polyoxyethylenesorbitan monopalmitae*). Wartości CMC badanych surfaktantów zaczerpnięto z literatury. Zastosowano stężenie w punkcie CMC ($5,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), pięciokrotnie ($2,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), oraz dziesięciokrotnie ($5,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) przekraczające wartość krytycznego stężenia micelnego. Równowagi ekstrakcyjne zaprezentowano analogicznie jak w przypadku układów ze związkami jonowymi.

Na rys. 5.36. przedstawiono równowagę ekstrakcyjną w układzie: toluen – fenol – woda/Tween 20. Wartości liczbowe średnich współczynników podziału m_T oraz współczynnika korelacji R^2 zamieszczono w tabeli 5.19.



Rys. 5.36. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – fenol – woda/Tween 20

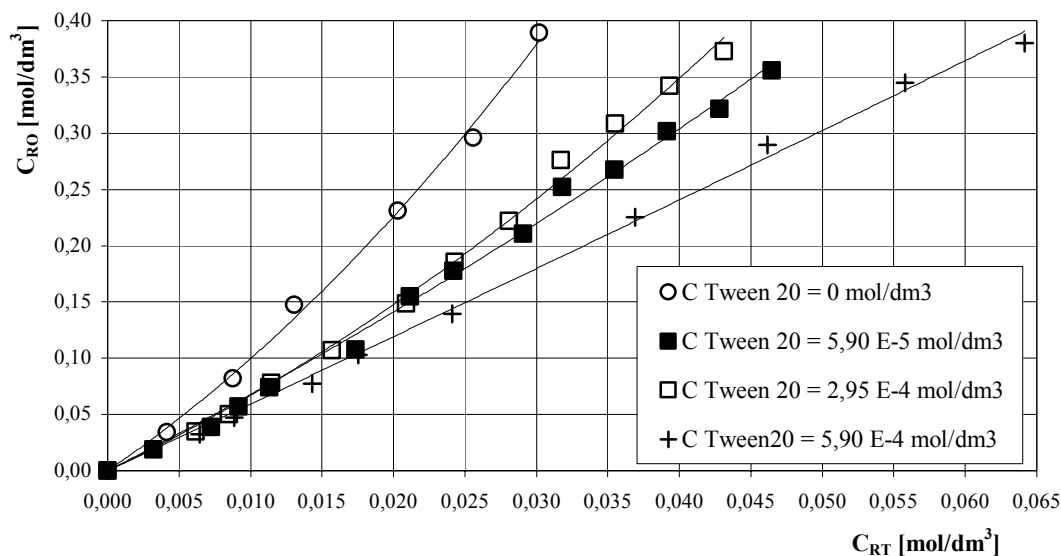
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że linie równowagi ekstrakcyjnej w badanym układzie, w obecności niejonowego Tween-u 20, są prostymi oraz przesuwają się w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej. Jest to analogiczny efekt, jak w przypadku układów z surfaktantami jonowymi. Ponadto zauważono, że przesunięcie

linii równowagi jest większe dla większych stężeń surfaktantu (widoczne jest charakterystyczne rozsuniecie linii równowagi).

| Tab. 5.19. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – fenol – woda/Tween 20. | | |
|--|-------------|-------|
| $C_{\text{Tween}20}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| 0 | 3,269 | 0,986 |
| $5,90 \cdot 10^{-5}$; 1xCMC | 2,026 | 0,993 |
| $2,95 \cdot 10^{-4}$; 5xCMC | 1,910 | 0,979 |
| $5,90 \cdot 10^{-4}$; 10xCMC | 1,567 | 0,996 |

Wzrost równowagowego stężenia w fazie wodnej powoduje spadek współczynnika podziału o 38%, od wartości 3,269 do 2,026 dla układu, w którym zastosowano stężenie surfaktantu równe wartości w punkcie CMC. Pięciokrotny wzrost stężenia Tween-u 20 powoduje obniżenie wartości liczbowej m_T o 41,6%, natomiast dziesięciokrotny wzrost stężenia powoduje spadek o 52,1%. Na uwagę zasługuje fakt, że spadek wartości współczynnika podziału w tym układzie obniża się o podobną wartość procentową w porównaniu z układami z surfaktantami jonowymi (fenol+SDS lub fenol+CTAB).

Kolejnym przebadanym układem ekstrakcyjnym jest układ toluen – p-krezol – woda/Tween 20, (rys. 5.36.).



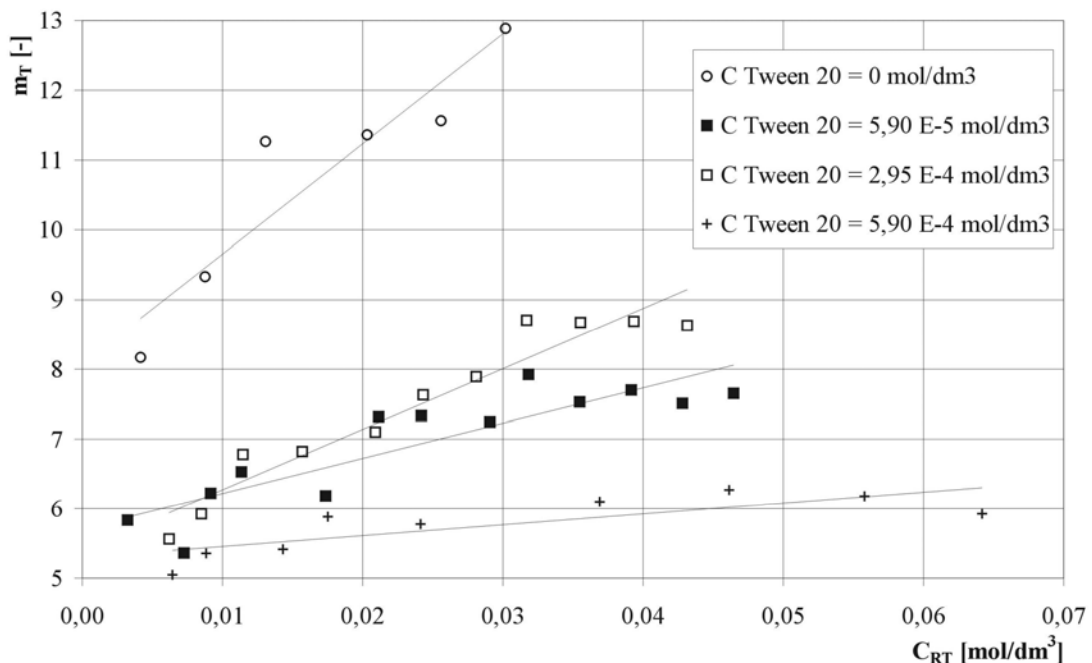
Rys. 5.36. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – p-krezol – woda/Tween 20

Wartości współczynników a i b oraz R^2 przedstawiono w tab. 5.20. Linie równowagi w tym układzie analogicznie jak w układzie z fenolem przesuwają się

w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej. W przypadku tej równowagi zaobserwowano nietypową zależność. Linia równowagi, w obecności Tween-u o stężeniu w punkcie krytycznego stężenia micelnego jest niżej położona niż linia równowagi w obecności Tween-u o stężeniu pięciokrotnie wyższym niż CMC.

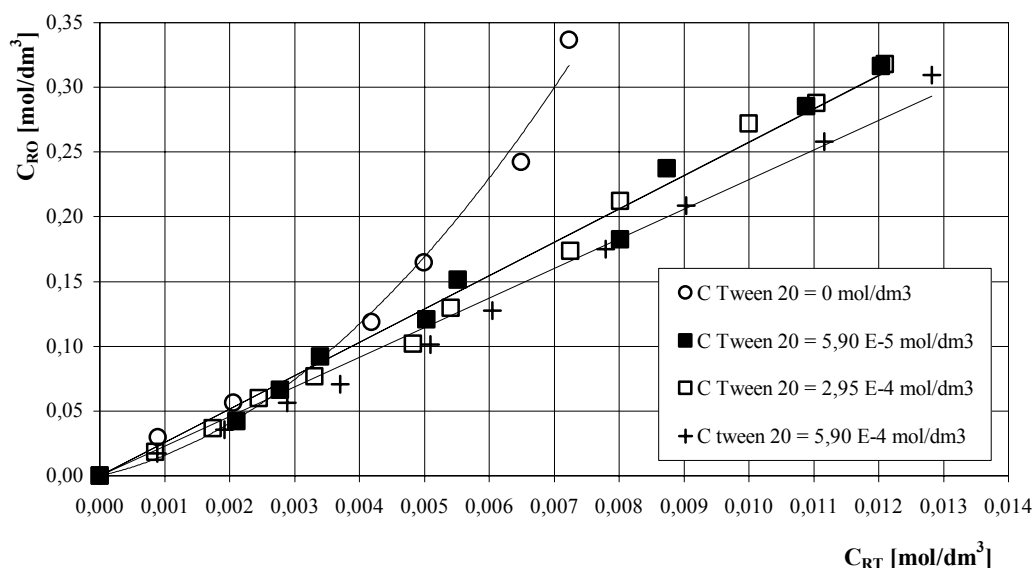
| Tab. 5.20. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – p-krezol – woda/Tween20 | | | |
|--|------------------------------|-------|----------------|
| C_{Tween20} , [mol/dm ³] | a, [dm ³ /mol] | b | R ² |
| 0 | 133,3 | 8,633 | 0,997 |
| $5,90 \cdot 10^{-5}$ | 27,203 | 6,511 | 0,996 |
| $2,95 \cdot 10^{-4}$ | 67,204 | 6,033 | 0,996 |
| $5,90 \cdot 10^{-4}$ | 2,870 | 5,903 | 0,998 |

Ma to bezpośredni wpływ na wartości współczynników podziału m_T , które zostały graficznie wykreślone na rys. 5.37. Wartość m_T dla stężenia Tween-u 20 równego $5,90 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ rośnie od 5,83 do wartości 7,65, natomiast dla stężenia Tween-u 20 równego $2,95 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ rośnie od wartości 5,56 do 8,63. Wartości m_T są mniejsze dla niższych stężeń p-krezolu w fazie wodnej oraz dla niższego stężenia surfaktantu. Jest to odmienny efekt niż wszystkie dotychczas zaprezentowane. Największe stężenie Tween-u 20 powoduje największy spadek wartości m_T .



Rys. 5.37. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia p-krezolu w fazie wodnej łącznie z micelną dla układu z Tween 20

Kolejnym przebadanym układem ekstrakcyjnym jest równowaga toluen – 2,4-ksylenol – woda/Tween 20, (rys.5.38.). Na podstawie wcześniejszych badań przypuszczono, że linie równowagi ekstrakcyjnej w układzie z 2,4-ksylenolem będą wykazywać rozsuniecie ze zmianą stężenia surfaktantu. Badania eksperymentalne dowiodły, że w badanym układzie poniżej $C_{RT}=0,003 \text{ mol/dm}^3$ wpływ Tween-u jest praktycznie niezauważalny. Powyżej $C_{RT}=0,003 \text{ mol/dm}^3$ linie równowagi przesuwają się w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej. Ponadto zauważono, że linie równowagi z 2,4-ksylenolem w obecności Tween-u 20 są prostymi w przeciwieństwie do układu czystego, gdzie linia równowagi jest krzywą, przybliżoną wielomianem drugiego stopnia.



Rys. 5.38. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/Tween 20

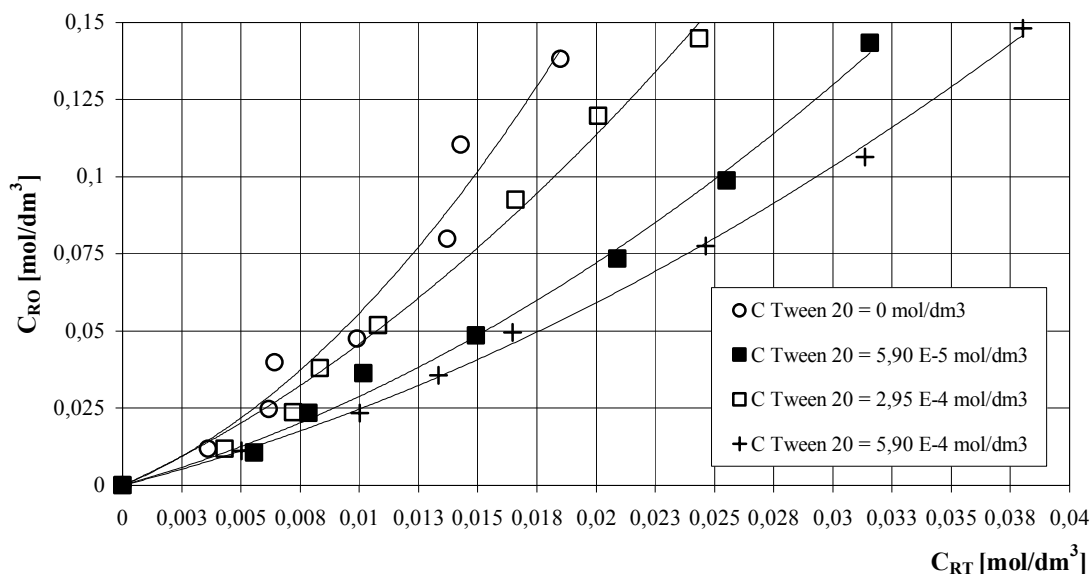
Ponadto zaobserwowano, że dodatek Tween-u 20 o stężeniu dziesięciokrotnie większym niż wartość CMC powoduje tylko nieznacznie większy spadek współczynnika podziału niż dodatek surfaktantu o stężeniu pięciokrotnie większym niż CMC. Wartości współczynników podziału przedstawiono w tab. 5.21. Dla układu czystego wartości m_T zmieniają się od 27,4 dla stężenia $C_{RT}=0,0021 \text{ mol/dm}^3$ do wartości 46,6 dla stężenia $C_{RT}=0,0072 \text{ mol/dm}^3$. Dla tych samych stężeń w układzie, gdzie obecny jest Tween 20 o stężeniu $5,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ wartości m_T są odpowiednio o 5,8% i o 44,6% niższe.

| Tab. 5.21. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/Tween 20. | | |
|---|-------------|-------|
| $C_{\text{Tween}20}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| $5,90 \cdot 10^{-5}$ | 25,80 | 0,988 |
| $2,95 \cdot 10^{-4}$ | 25,75 | 0,991 |
| $5,90 \cdot 10^{-4}$ | 22,86 | 0,990 |

Dla stężenia surfaktantu równego $2,95 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, wartości m_T są odpowiednio o 6,2% i o 44,8% niższe. W układzie o największym stężeniu Tween-u 20 wartości m_T są odpowiednio o 16,4% i o 50,9% niższe niż w układzie bez dodatku surfaktantu.

W następnej fazie badań skoncentrowano się na równowadze toluen – 1-naftol – woda/Tween 20, (rys. 5.39.). Linie równowagi w tym układzie, ze wzrostem stężenia surfaktantu przesuują się w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej.

Podobnie jak w przypadku równowagi z p-krezolem (rys. 5.36.), krzywa równowagi ekstrakcyjnej dla stężenia Tween-u 20 równego $2,95 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, jest zlokalizowana bliżej linii równowagi bez obecności surfaktantu, niż linia dla stężenia Tween-u 20 równego $5,90 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³.

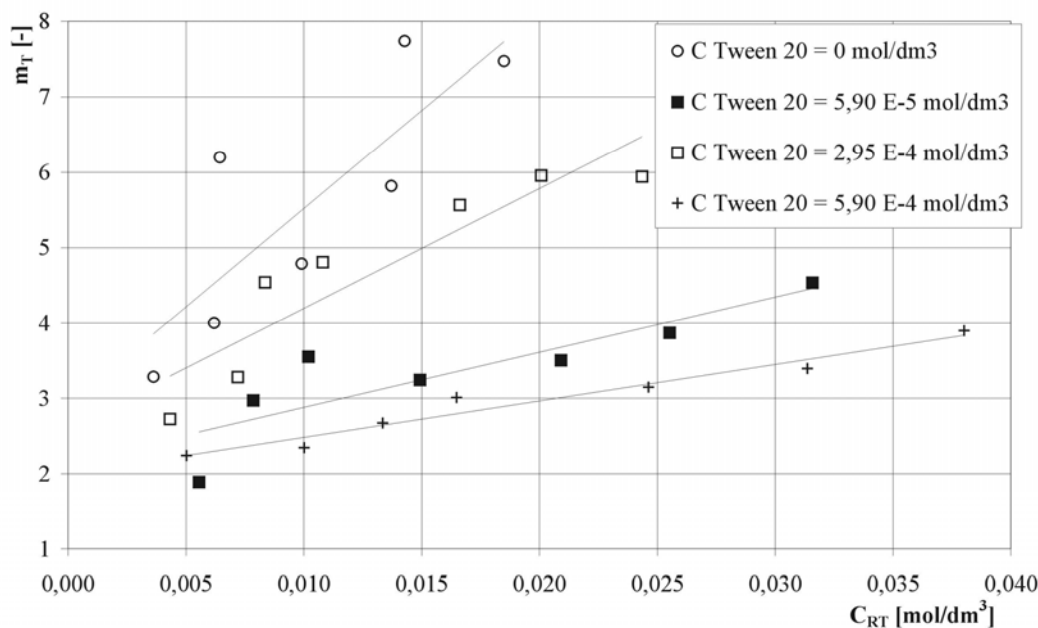


Rys. 5.39. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 1-naftol – woda/Tween 20

W tab. 5.22. przedstawiono wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji R^2 , natomiast na rys. 5.40. graficznie wykreślono wartości współczynnika podziału m_T w funkcji 1-naftolu w fazie wodnej.

| Tab. 5.22. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 1-naftol – woda/Tween 20 | | | |
|---|------------------------------|-------|----------------|
| C_{Tween20} , [mol/dm ³] | a, [dm ³ /mol] | b | R ² |
| 0 | 241,25 | 3,169 | 0,969 |
| $5,90 \cdot 10^{-5}$ | 72,17 | 2,162 | 0,994 |
| $2,95 \cdot 10^{-4}$ | 109,2 | 3,497 | 0,992 |
| $5,90 \cdot 10^{-4}$ | 48,68 | 1,988 | 0,998 |

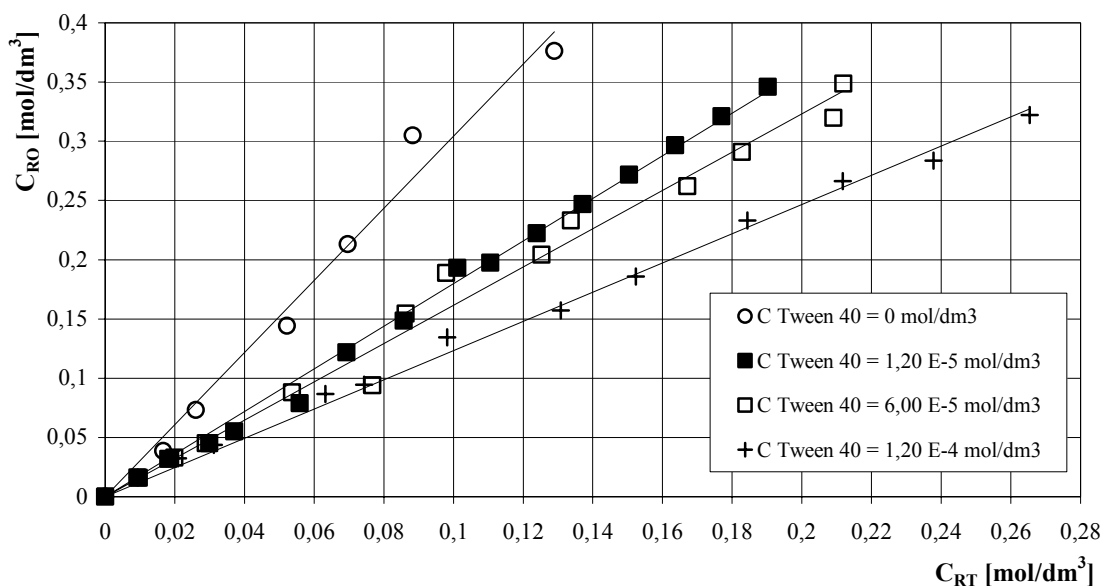
Na podstawie rys. 5.40. stwierdzono, iż wartości m_T podobnie jak w układach zaprezentowanych wyżej, rosną ze wzrostem stężenia 1-naftolu w fazie wodnej i obniżają się w obecności surfaktantu. Dla najniższego przebadanego stężenia 1-naftolu, m_T maleje od wartości 3,29 dla układu czystego do wartości 1,89 tj. o 42,5% dla układu o stężeniu w punkcie CMC, do wartości 2,73 tj. o 17,0% dla pięciokrotnie większego stężenia surfaktantu i ostatecznie do wartości 2,24 tj. o 31,9% dla stężenia Tween-u 20 dziesięciokrotnie większego niż CMC.



Rys. 5.40. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia 1-naftolu w fazie wodnej łącznie z micelną dla układu z Tween 20

W kolejnej fazie pracy przebadano wpływ Tween-u 40 na równowagi ekstrakcyjne z fenolami. Wybór niejonowego związku powierzchniowo-czynnego z tej samej grupy homologicznej, lecz z dłuższym łańcuchem alkilowym umożliwił porównanie zdolności do solubilizacji fenoli przez związki niejonowe z grupy Tween-ów.

Pierwszą równowagą ekstrakcyjną zaprezentowaną na rys. 5.41. jest układ toluen – fenol – woda/Tween 40. Zastosowano analogiczne stężenia jak w przypadku Tween-u 20, tj. w punkcie CMC, pięciokrotnie wyższe oraz dziesięciokrotnie wyższe. Linie równowagi są prostymi, wartości współczynników kierunkowych oraz współczynników korelacji przedstawiono w tab. 5.23.



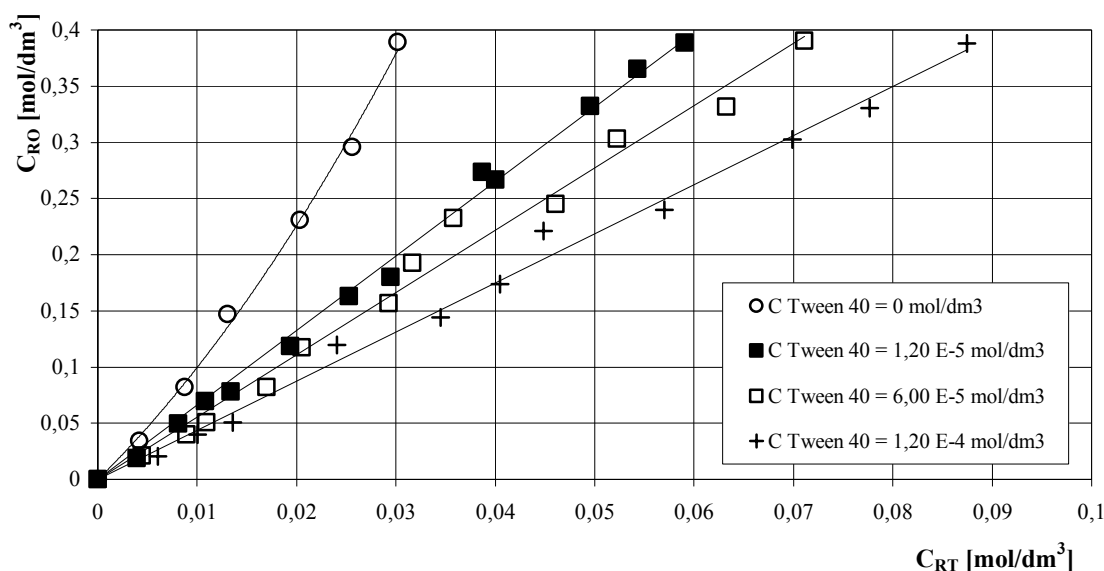
Rys. 5.41. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – fenol – woda/Tween 40

| Tab. 5.23. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – fenol – woda/Tween 40 | | |
|---|-------------|-------|
| $C_{\text{Tween}40}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| 0 | 3,269 | 0,986 |
| $1,20 \cdot 10^{-5}$; 1xCMC | 1,799 | 0,996 |
| $6,00 \cdot 10^{-5}$; 5xCMC | 1,616 | 0,985 |
| $1,20 \cdot 10^{-4}$; 10xCMC | 1,234 | 0,996 |

Zauważono, iż w obecności surfaktantu linie równowagi w tym układzie przesuwają się w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej. Zaobserwowano analogiczny przebieg linii równowagi jak w przypadku układu z Tween-em 20 (rys. 5.36.). Agregaty utworzone przez Tween 40 mają większą zdolność do solubilizacji cząsteczek fenolu niż micelle zbudowane z Tween’u 20. Przejawia się to mniejszą wartością współczynnika podziału. Dla stężenia w punkcie CMC m_T maleje od wartości 3,269 do wartości 1,799 tj. o 45% w przypadku Tween-u 40, natomiast dla Tween-u 20 maleje do wartości 2,026 tj. o 38%. Dla stężenia Tween-u 40 pięciokrotnie przekraczającego wartość CMC wartość m_T maleje o 50,6%, natomiast dla stężenia dziesięciokrotnie przekraczającego CMC maleje o 62,3%.

Kolejnym przebadanym układem ekstrakcyjnym była równowaga toluen – p-krezol – woda/Tween 40 (rys. 5.42.). Wartości m_T oraz R^2 zestawiono w tab. 5.24. Linie równowagi w tym układzie wykazują przesunięcie w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej. Przesunięcie jest największe dla największego stężenia Tween-u 40 obecnego w układzie.

Zauważano, że micelle Tween-u 40 lepiej solubilizują molekuly p-krezolu niż micelle zbudowane z Tween-u 20 (por. rys. 5.36.). Przejawia się to większym spadkiem wartości współczynnika podziału m_T .

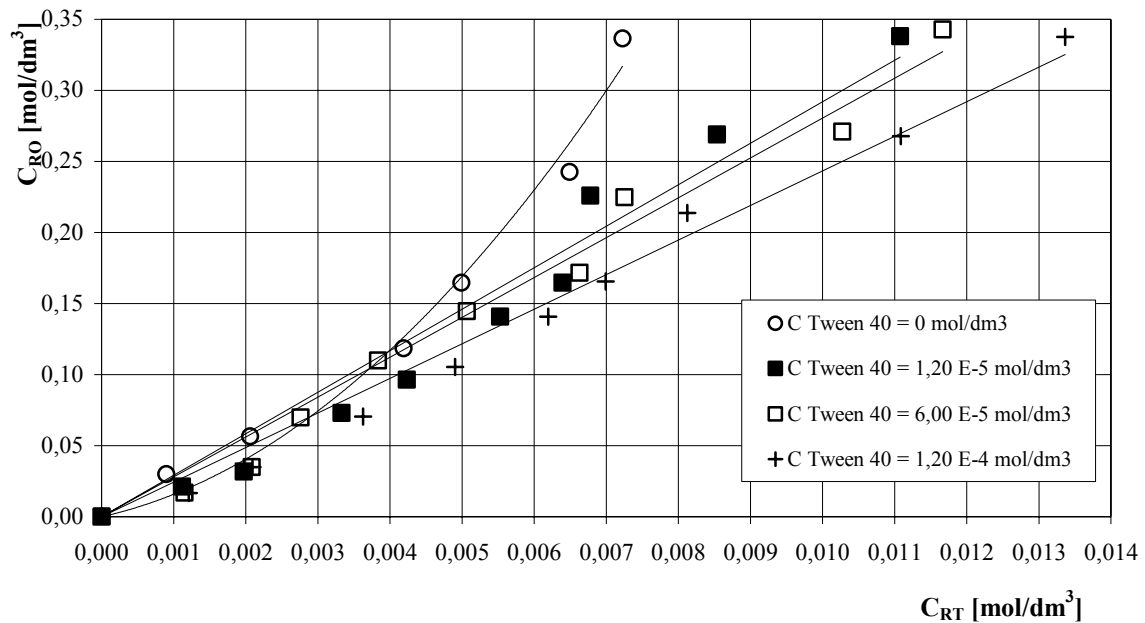


Rys. 5.42. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – p-krezol – woda/Tween 40

| Tab. 5.24. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – p-krezol – woda/Tween 40 | | |
|--|-------------|-------|
| $C_{\text{Tween}40}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| $1,20 \cdot 10^{-5}$; 1xCMC | 6,63 | 0,996 |
| $6,00 \cdot 10^{-5}$; 5xCMC | 5,54 | 0,987 |
| $1,20 \cdot 10^{-4}$; 10xCMC | 4,37 | 0,993 |

W omówionym wcześniej układzie z Tween-em 20, wystąpiło odchylenie polegające na tym, że linia równowagi dla stężenia Tween-u 20 pięciokrotnie przekraczającego CMC, była umiejscowiona bliżej linii równowagi dla układu czystego, aniżeli linia dla stężenia w punkcie CMC. W przypadku równowagi z Tween-em 40 nie zaobserwowano takiego zjawiska.

Kolejnym przebadanym układem ekstrakcyjnym jest równowaga: toluen – 2,4-ksylenol – woda/Tween 40, (rys. 5.43.). Wartości współczynników podziału zaprezentowano w tab. 5.25. Podobnie jak w przypadku równowagi z Tween-em 20 (rys. 5.38.), linie równowagi ekstrakcyjnej przesuwają się w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej. Poniżej stężenia 2,4-ksylenolu w fazie wodnej równego $0,004 \text{ mol/dm}^3$, przesunięcie linii równowagi jest niezauważalne. Dla wyższych stężeń widoczne jest rozsuniecie linii równowagi, przy czym linia równowagowa o najniższym stężeniu surfaktantu leży najbliżej linii dla układu czystego, natomiast linia równowagowa o najwyższym stężeniu Tween-u 40 jest najbardziej oddalona w kierunku wyższych stężeń w fazie wodnej.



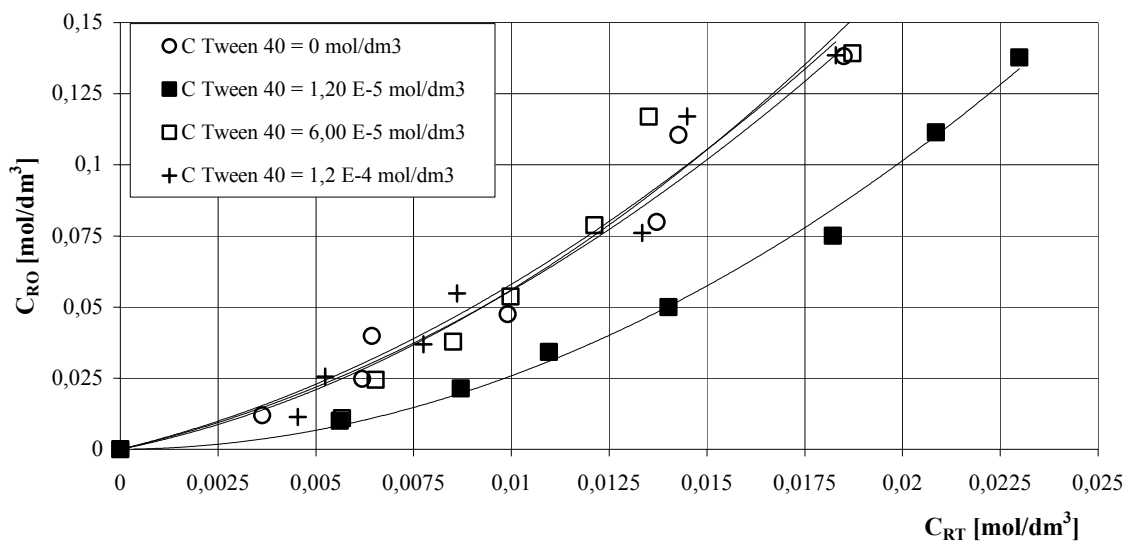
Rys. 5.43. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/Tween 40

| Tab. 5.25. Wartości współczynnika podziału oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/Tween 40 | | |
|--|-------------|-------|
| $C_{\text{Tween}40}$, [mol/dm ³] | m_T , [-] | R^2 |
| $1,20 \cdot 10^{-5}$ | 29,21 | 0,962 |
| $6,00 \cdot 10^{-5}$ | 28,04 | 0,983 |
| $1,20 \cdot 10^{-4}$ | 24,33 | 0,989 |

Dla stężenia $C_{RT} = 0,0021 \text{ mol/dm}^3$ w układzie, w którym stężenie Tween-u 40 ma wartość CMC, wartość średniego współczynnika podziału m_T jest wyższa o 6,6% od wartości w układzie bez obecności surfaktantu. Dla stężenia $C_{RT} = 0,0072 \text{ mol/dm}^3$ wartość m_T maleje od wartości 46,6 dla układu czystego, do wartości 29,21 w układzie w którym,

$C_{\text{Tween40}} = 1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, (spadek o 37,3%). Dla stężeń surfaktantu pięciokrotnie oraz dziesięciokrotnie większych niż krytyczne stężenie micelarne zanotowano spadek odpowiednio o 39,8% oraz o 47,8%.

Ostatnim przebadanym układem ekstrakcyjnym jest równowaga toluen – 1-naftol – woda/Tween40. Krzywe równowagowe wykreślono na rys. 5.44., wartości stałych a i b oraz R^2 zestawiono w tab. 5.26., natomiast wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia 1-naftolu w fazie wodnej wykreślono na rys. 5.45.

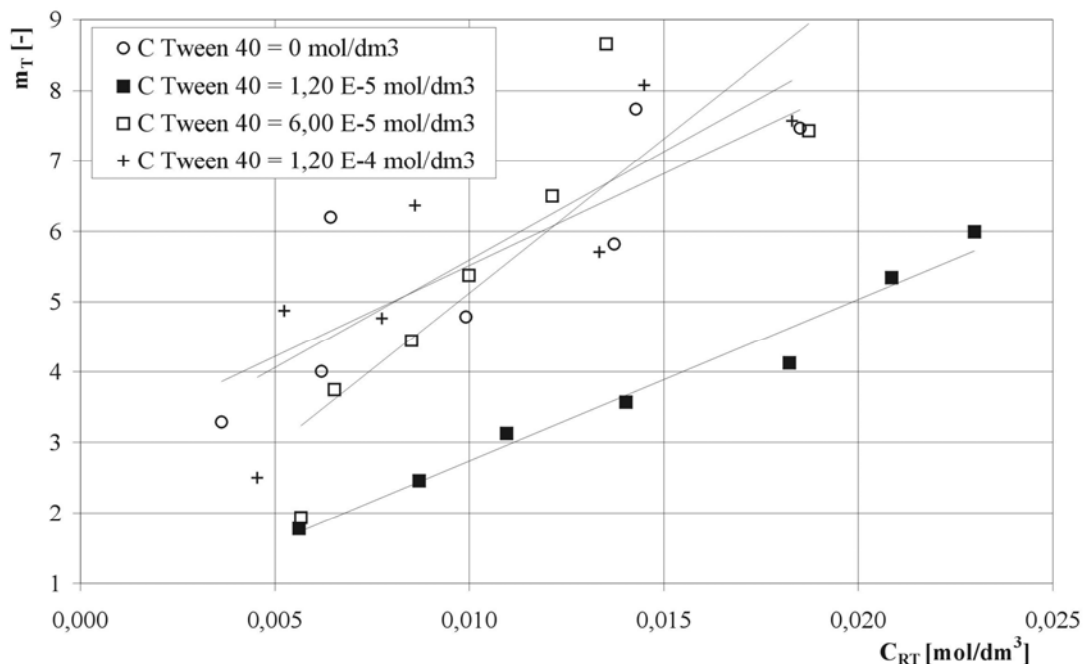


Rys. 5.44. Krzywe równowagi ekstrakcyjnej w układzie toluen – 1-naftol – woda/Tween 40

| Tab. 5.26. Wartości stałych a i b oraz współczynnika korelacji dla układu toluen – 1-naftol – woda/Tween 40 | | | |
|---|---------------------------------|-------|-------|
| C_{Tween40} , [mol/dm ³] | a , [dm ³ /mol] | b | R^2 |
| 0 | 241,25 | 3,169 | 0,969 |
| $1,20 \cdot 10^{-5}$ | 249,06 | 0,942 | 0,930 |
| $6,00 \cdot 10^{-5}$ | 282,75 | 2,780 | 0,932 |
| $1,20 \cdot 10^{-4}$ | 244,61 | 3,356 | 0,954 |

Linie równowagi w tym układzie ekstrakcyjnym mają odmienne przebiegi niż przedstawione dotychczas. Wpływ obecności surfaktantu na równowagę ekstrakcyjną jest widoczny tylko dla stężenia Tween-u 40 równego $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (w punkcie CMC). Dla pozostałych przebadanych stężeń, nie zauważono przesunięcia linii równowagi. Przesunięcie krzywej równowagi powoduje obniżenie o 45,9% wartości liczbowej współczynnika podziału m_T , od 3,29 dla $C_{\text{RT}} = 0,015 \text{ mol/dm}^3$ w układzie czystym, do wartości 1,78 w obecności Tween-u 40. Dla $C_{\text{RT}} = 0,151 \text{ mol/dm}^3$ wartość m_T maleje od 7,47 do 5,99 tj. o 19,8%. Zmniejszenie wartości współczynnika podziału tylko

w obecności Tween-u 40 o stężeniu $1,20 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ dowodzi, iż w badanym zakresie stężeń, cząsteczki 1-naftolu są nieznacznie solubilizowane w micelach zbudowanych przez Tween 40. Mała ilość micel niejonowego Tween-u 40, umożliwia wbudowanie niewielkiej ilości molekuł 1-naftolu do ich agregatów. Zwiększenie ilości micel nie powoduje zwiększenia ilości cząsteczek 1-naftolu w micelach Tween-u 40.



Rys. 5.45. Wartości współczynnika podziału m_T w funkcji stężenia 1-naftolu w fazie wodnej łącznie z micelną dla układu z Tween 40

Po przebadaniu równowag ekstrakcyjnych fenoli w obecności niejonowych Tweenów wyciągnięto następujące wnioski:

- Agregaty zbudowane z Tween-u 40 mają nieznacznie większą zdolność do solubilizacji cząsteczek fenolu, p-krezolu oraz 2,4-ksylenolu niż agregaty utworzone przez cząsteczki Tween-u 20. Przejawia się to mniejszymi wartościami współczynnika podziału w układzie faza organiczna - faza wodna łącznie z micelną.
- 1-naftol jest solubilizowany przez micelle zbudowane z Tween-u 20 w całym zakresie stężeń surfaktantu, natomiast micelle utworzone przez Tween-40 wbudowują 1-naftol tylko przy stężeniu równym $1,20 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, czyli równym wartości krytycznego stężenia micelnego.

- W przypadku równowag ekstrakcyjnych toluen – p-krezol – woda/Tween 20, (rys. 5.36.) oraz toluen – 1-naftol – woda/Tween 20, (rys. 5.39.) zauważono, że pięciokrotnie przekroczone wartości CMC stężenie surfaktantu powoduje mniejszy spadek współczynnika podziału niż stężenie Tween-u 20 w punkcie CMC.
- 2,4-ksylenol jest solubilizowany w micelach tylko powyżej określonego stężenia w fazie wodnej. Dla równowagi: toluen – 2,4-ksylenol – woda/Tween 20, (rys. 5.38.) wynosi ono $C_{RT} = 0,003 \text{ mol/dm}^3$, natomiast dla równowagi toluen – 2,4-ksylenol – woda/Tween 40, (rys. 5.44.), wynosi $C_{RT} = 0,004 \text{ mol/dm}^3$.

6. MODEL MATEMATYCZNY STANÓW RÓWNOWAGI EKSTRAKCJI MICELARNEJ

6.1. TERMODYNAMIKA STANÓW RÓWNOWAGI

W stanie równowagi układu występuje równość potencjałów chemicznych poszczególnych składników we wszystkich tych fazach, w których dany składnik jest obecny. Dlatego dla składnika R mamy:

$$\mu_{RO} = \mu_{RW} \quad (6.1)$$

$$\mu_{RW} = \mu_{RM} \quad (6.2)$$

W przypadku rozcieńczonych roztworów nieelektrolitów zależność potencjału chemicznego od stężenia jest następująca:

$$\mu_{RO} = \mu_{RO}^{\circ} + RT \ln x_{RO} \quad (6.3)$$

$$\mu_{RW} = \mu_{RW}^{\circ} + RT \ln x_{RW} \quad (6.4)$$

$$\mu_{RM} = \mu_{RM}^{\circ} + RT \ln x_{RM} \quad (6.5)$$

co prowadzi do dwóch zależności równowagowych

$$x_{RO} = m_x x_{RW} \quad (6.6)$$

gdzie
$$m_x = e^{\frac{\mu_{RW}^{\circ} - \mu_{RO}^{\circ}}{RT}} \quad (6.7)$$

jest współczynnikiem podziału składnika R między fazę organiczną O a wodną W, oraz

$$x_{RM} = P x_{RW} \quad (6.8)$$

gdzie
$$P = e^{\frac{\mu_{RW}^{\circ} - \mu_{RM}^{\circ}}{RT}} \quad (6.9)$$

jest współczynnikiem podziału składnika R między fazę micelarną M a wodną W.

W stanie równowagi występuje też równość potencjałów chemicznych surfaktantu S w fazach: wodnej i micelarnej

$$\mu_{SW} = \mu_{SM} \quad (6.10)$$

gdzie
$$\mu_{SW} = \mu_{SW}^{\oplus} + (1 + \nu)RT \ln x_{SW,m} \quad (6.11)$$

$$\mu_{SM} = \mu_{SM}^{\circ} + (1 + \beta)RT \ln x_{SM} \quad (6.12)$$

Wielkość ν jest stopniem dysocjacji monomeru surfaktantu w wodzie, a β stopniem dysocjacji surfaktantu w miceli¹³⁶.

W fazie micelarnej występują dwa składniki: R i S, dlatego

$$x_{RM} + x_{SM} = 1 \quad (6.13)$$

Standardowy potencjał chemiczny surfaktantu w fazie wodnej μ_{SW}^{\oplus} zależy od x_{RW} ¹³⁷.

Pod nieobecność składnika R w układzie $x_{SM} = 1$, a równanie (6.12) przyjmuje postać

$$\mu_{SM} = \mu_{SM}^{\circ} \quad (6.14)$$

Połączenie równości (6.10), (6.11), (6.12) i (6.14) daje zależność równowagową składnika S w układzie nie zawierającym składnika R:

$$\mu_{SM}^{\circ} = \mu_{SW}^{\circ} + (1 + \nu)RT \ln x_{SW,m}^{\circ} \quad (6.15)$$

gdzie $x_{SW,m}^{\circ}$ jest ułamkiem molowym monomeru surfaktantu w fazie wodnej nie zawierającej składnika R, a

$$\mu_{SW}^{\oplus} = \mu_{SW}^{\circ} \quad \text{dla} \quad x_{RW} = 0.$$

¹³⁶ Treiner C., The Partitioning of Neutral Solutes Between Micelles and Water as Deduced from Critical Micelle Concentration Determinations. In: Solubilization in Surfactant Aggregates, eds : Christian S.D., Scamehorn J.F., Marcel Dekker, Inc., New York 1995.

¹³⁷ De Lisi R., Turco Liveri V., Castagnolo M., Inglese A., Mass Action Model for Solute Distribution between Water and Micelles. Partial Molar Volumes of Butanol and Pentanol in Dodecyl Surfactant Solutions. *J.Solution Chem.*, 15(1), 23-54 (1986).

Jeżeli w układzie występuje składnik R to połączenie równości (6.10), (6.11) i (6.12) z wyeliminowaniem μ_{SM}^o przy pomocy równości (6.15) daje zależność

$$(1 + \nu)RT \ln \frac{x_{SW,m}^o}{x_{SW,m}} + (1 + \beta)RT \ln x_{SM} = \mu_{SW}^\oplus - \mu_{SW}^o \quad (6.16)$$

Różnica potencjałów chemicznych surfaktantu w fazie wodnej zawierającej składnik R i nie zawierającej tego składnika wyraża się zależnością:

$$\mu_{SW}^\oplus - \mu_{SW}^o = 2,3RTK_S C_{RW} \quad (6.17)$$

gdzie K_S jest stałą Setchenova.

Ułamek molowy surfaktantu w fazie micelarnej można przedstawić jako

$$x_{SM} = 1 - Px_{RW} \quad (6.18)$$

co wynika z zależności (6.8) i (6.13).

W roztworach wodnych rozcieńczonych stężenie molowe danego składnika jest proporcjonalne do jego ułamka molowego

$$C_{RW} = C_{WW}x_{RW} \quad (6.19)$$

gdzie $C_{WW} = 55,55 \text{ mol/dm}^3$ jest stężeniem wody w fazie wodnej.

Uwzględnienie zależności (6.17), (6.18) i (6.19) pozwala na przekształcenie równania (6.16) do następującej postaci

$$(1 + \nu) \ln \frac{C_{SW,m}^o}{C_{SW,m}} + (1 + \beta) \ln \left(1 - P \frac{C_{RW}}{C_{WW}}\right) = 2,3K_S C_{RW} \quad (6.20)$$

z której można wyliczyć współczynnik podziału P:

$$P = \frac{C_{WW}}{C_{RW}} \left(1 - \left(\frac{C_{SW,m}}{C_{SW,m}^o} \right)^{\frac{1+\nu}{1+\beta}} e^{\frac{2,3K_S C_{RW}}{1+\beta}} \right) \quad (6.21)$$

jako wielkość zależną od stężenia składnika R w fazie wodnej.

Stopień dysocjacji surfaktantu w micelach spełnia nierówność $0 \leq \beta \leq 1$, a wartości stałej Setchenova dla różnych substancji nie przekraczają $0,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ ^[138, 139], dlatego

$$0 < \frac{2,3K_S}{1+\beta} < 1 \text{.. dm}^3/\text{mol}.$$

W przypadku roztworów rozcieńczonych czynnik wykładniczy we wzorze (6.21) można zastąpić jedynką. Jeżeli ponadto wartości współczynnika podziału P są duże to otrzymujemy zależność przybliżoną

$$P \cong \frac{C_{WW}}{C_{RW}} \left(1 - \left(\frac{C_{SW,m}}{C_{SW,m}^o} \right)^{\frac{1+\nu}{1+\beta}} \right). \quad (6.22)$$

Przejście graniczne

$$P(0) = \lim_{C_{RW} \rightarrow 0} P = - \frac{1+\nu}{1+\beta} \frac{C_{WW}}{C_{SW,m}^o} \left. \frac{dC_{SW,m}}{dC_{RW}} \right|_{C_{RW}=0} \quad (6.23)$$

pozwała na określenie maksymalnej wartości współczynnika podziału P.

¹³⁸ Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., Environmental Organic Chemistry, Wiley, New York 1993.

¹³⁹ Abraham M.H., Chadha H.S., Dixon J.P., Rafols C., Treiner C., Hydrogen bonding. Part 40. Factors that influence the distribution of solutes between water and sodium dodecylsulfate micelles. *J.Chem.Soc. Perkin Trans.2, No.5, 887-894 (1995)*.

6.2. ILOŚCIOWY OPIS STANÓW RÓWNOWAGI

Do opracowania modelu przyjęto następujące układy równowagowe:

| L.p. | Układ ekstrakcyjny | Nr rys. |
|------|-----------------------------------|---------|
| 1 | toluen – fenol – woda/SDS | 5.11. |
| 2 | toluen – fenol – woda/CTAB | 5.17. |
| 3 | toluen – p-krezol – woda/SDS | 5.12. |
| 4 | toluen –p-krezol– woda/CTAB | 5.18. |
| 5 | toluen –2,4-ksylenol– woda/SDS | 5.14. |
| 6 | toluen – 2,4-ksylenol – woda/CTAB | 5.20. |

W stanie równowagi układu złożonego z fazy organicznej O, fazy wodnej W, fazy micelarnej M i substancji ekstrahowanej R występują dwie zależności równowagowe: (6.6) i (6.8). W przypadku roztworów rozcieńczonych zależność równowagową między fazą organiczną i wodną można przedstawić w postaci

$$C_{RO} = mC_{RW} \quad (6.24)$$

- Pomiary stężeń równowagowych fenolu, w układzie rozpuszczalnikowym toluen – woda pokazały, że współczynnik podziału „m” nie zależy od stężenia C_{RW} i w badanym zakresie jego wartość wynosi $m = 3,269$.
- Pomiary stężeń równowagowych p-krezolu, w układzie rozpuszczalnikowym toluen – woda pokazały, że współczynnik podziału „m” zależy od stężenia i w zakresie $0,0042 \leq C_{RW} \leq 0,0302 \text{ mol/dm}^3$ można go aproksymować funkcją liniową

$$m = m_0 + m_1 C_{RW} \quad (6.25)$$

gdzie $m_0 = 8,081$, $m_1 = 157,64 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

- Pomiary stężeń równowagowych 2,4-ksylenolu w układzie rozpuszczalnikowym toluen – woda pokazały, że współczynnik podziału m również zależy od stężenia i w zakresie $0,0009 \leq C_{RW} \leq 0,0072 \text{ mol/dm}^3$ można go aproksymować funkcją liniową (6.25), gdzie $m_0 = 17,25$, $m_1 = 3459,8 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Brak możliwości określenia objętości fazy micelarnej pociąga za sobą konieczność operowania ułamekami molowymi a nie stężeniami molowymi składników w tej fazie. Ilość surfaktantu w fazie micelarnej jest określana jako iloraz ilości moli surfaktantu zawartego w micelach przez objętość fazy wodnej i oznaczana jako C_{SM} . Można ją wyliczyć z równania bilansowego

$$C_{ST} = C_{SM} + C_{SW,m}, \quad (6.26)$$

gdzie C_{ST} jest całkowitą ilością surfaktantu w układzie podzieloną przez objętość fazy wodnej. Wielkość $C_{SW,m}$ jest maksymalnym stężeniem monomeru surfaktantu rozpuszczonego w fazie wodnej, czyli tzw. krytycznym stężeniem micelarnym (CMC). Faza T to połączenie fazy wodnej i micelarnej.

Micelle są zbudowane z cząsteczek surfaktantu S i substancji ekstrahowanej R, dlatego ułamek molowy tej substancji w fazie micelarnej wyraża się wzorem:

$$x_{RM} = \frac{C_{RT} - C_{RW}}{C_{RT} - C_{RW} + C_{SM}}. \quad (6.27)$$

Wyniki pomiarów krytycznego stężenia micelarnego zaprezentowane zostały przybliżone następującą zależnością:

$$\frac{C_{SW,m}^0}{C_{SW,m}} = 1 + c_1 C_{RW} + c_2 C_{RW}^2 + c_3 C_{RW}^3, \quad (6.28)$$

gdzie $C_{SW,m}^0$ jest krytycznym stężeniem micelarnym (CMC) surfaktantu S pod nieobecność składnika R, a c_1 , c_2 i c_3 są stałymi. Wyniki pomiarów i krzywe aproksymacyjne pokazano na wykresach (rys. 5.4 i 5.8). W przypadku układu CTAB – fenol wartości obliczone z równania 6.28. są obarczone szczególnie dużym błędem. Ich

źródłem jest niedokładność doświadczalnego wyznaczenia wartości krytycznego stężenia micelnego.

Wartości stałych najlepszego dopasowania funkcji (6.28) do danych doświadczalnych podano w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Wartości stałych równania aproksymacyjnego (6.28)

| | | | fenol | p-krezol | 2,4-ksylenol |
|--|-------|----------------------------|--------------|-----------------|---------------------|
| SDS $C_{SW,M}^o = 8,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ | c_1 | dm^3/mol | 55,11 | 176,9 | 394,5 |
| | c_2 | dm^6/mol^2 | -627,6 | -4162,0 | -11336 |
| | c_3 | dm^9/mol^3 | 3162,8 | 33881 | 140144 |
| CTAB $C_{SW,M}^o = 8,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ | c_1 | dm^3/mol | 52,09 | 635,80 | 6911,1 |
| | c_2 | dm^6/mol^2 | 608,97 | -26469 | -1604700 |
| | c_3 | dm^9/mol^3 | 16469 | 392330 | 138850000 |

Dla uchwycenia proporcji między ilością surfaktantu S i składnika R zawartych w micelach wprowadzono współczynnik:

$$\gamma = \frac{X_{RM}}{X_{SM}}, \quad (6.29)$$

który jest równy ilości cząsteczek składnika R przypadających w miceli na jedną cząsteczkę surfaktantu.

Dla ilościowego porównania ekstrakcji micelarnej z ekstrakcją prowadzoną bez dodatku surfaktantu wprowadzono współczynnik

$$\eta = \frac{C_{RT}}{C_{RW}} \quad \text{dla} \quad C_{RO} = \text{const}, \quad (6.30)$$

który jest ilorazem stężenia składnika R w fazie T przez stężenie tego składnika w fazie wodnej W. Jeżeli równowagę w układzie trójfazowym, złożonym z fazy organicznej O, wodnej W i micelarnej M ująć jednym równaniem

$$C_{RO} = m_S C_{RT}, \quad (6.31)$$

gdzie m_S jest ogólnym współczynnikiem podziału składnika R między fazę organiczną O a fazę T, to widać że współczynnik η jest krotnością spadku wartości współczynnika podziału w układzie ekstrakcyjnym po wprowadzeniu do niego surfaktantu S:

$$\eta = \frac{m}{m_S} . \quad (6.32)$$

Współczynnik η można zdefiniować jako wskaźnik efektywności ekstrakcji micelarnej w porównaniu z ekstrakcją bez surfaktantu.

Wyniki pomiarów stężeń równowagowych C_{RT} i C_{RO} w układzie trójfazowym opracowano w następującej kolejności:

- 1) Obliczenie stężenia składnika R w fazie wodnej z zależności równowagowej (6.24) z uwzględnieniem równości (6.25):

$$C_{RW} = \frac{2C_{RO}}{m_0 + \sqrt{m_0^2 + 4m_1C_{RO}}} . \quad (6.33)$$

- 2) Obliczenie ułamka molowego składnika R w fazie wodnej:

$$x_{RW} = \frac{C_{RW}}{C_{WW}} .$$

- 3) Obliczenie krytycznego stężenia micelnego $C_{SW,m}$ z zależności (6.28).
- 4) Obliczenie ułamka molowego surfaktantu S w fazie micelarnej C_{SM} z przekształconej zależności (6.26):

$$C_{SM} = C_{ST} - C_{SW,m} , \quad (6.35)$$

gdzie C_{ST} jest ilorazem ilości surfaktantu użytego w doświadczeniu przez objętość fazy wodnej.

- 5) Obliczenie ułamka molowego składnika R w fazie micelarnej x_{RM} z zależności (6.27).

6) Obliczenie współczynnika podziału składnika R między fazą micelarną i wodną jako ułamka

$$P = \frac{X_{RM}}{X_{RW}}, \quad (6.36)$$

co wynika z zależności (6.8).

7) Obliczenie ułamka molowego X_{SM} jako różnicy

$$X_{SM} = 1 - X_{RM}, \quad (6.37)$$

co wynika z równania bilansowego (6.13).

8) Obliczenie stosunku molowego składnika R do surfaktantu S w fazie micelarnej, czyli współczynnika γ z zależności (6.29).

9) Obliczenie wskaźnika efektywności ekstrakcji micelarnej (wskaźnik zwiększenia stężenia substancji ekstrahowanej w fazie wodnej), czyli współczynnika η z zależności (6.30).

Aby przeprowadzić aproksymację zależności współczynnika γ od stężeń C_{RW} i C_{SM} poszukiwano nieskomplikowanej funkcji o następujących własnościach:

- 1) Funkcja aproksymacyjna powinna zniknąć przy $C_{RW} = 0$ i $C_{SM} > 0$, ponieważ przy braku składnika R w fazie wodnej nie powinno go być także w micelach.
- 2) Funkcja aproksymacyjna dla $C_{SM} = \text{const.}$ powinna być funkcją rosnącą argumentu C_{RW} , ponieważ wzrost stężenia składnika R w fazie wodnej powinien pociągać za sobą wzrost zawartości tego składnika w micelach (zgodnie z regułą przekory).
- 3) Funkcja aproksymacyjna dla $C_{RW} = \text{const.}$ powinna być funkcją malejącą argumentu C_{SM} , ponieważ wzrost masy surfaktantu tworzącego micelę, przy stałym stężeniu składnika R w fazie wodnej, powinien pociągać za sobą wzrost udziału surfaktantu w micelach, czyli spadek udziału składnika R (zgodnie z regułą przekory).

Jako funkcję aproksymacyjną wybrano następującą funkcję wymierną

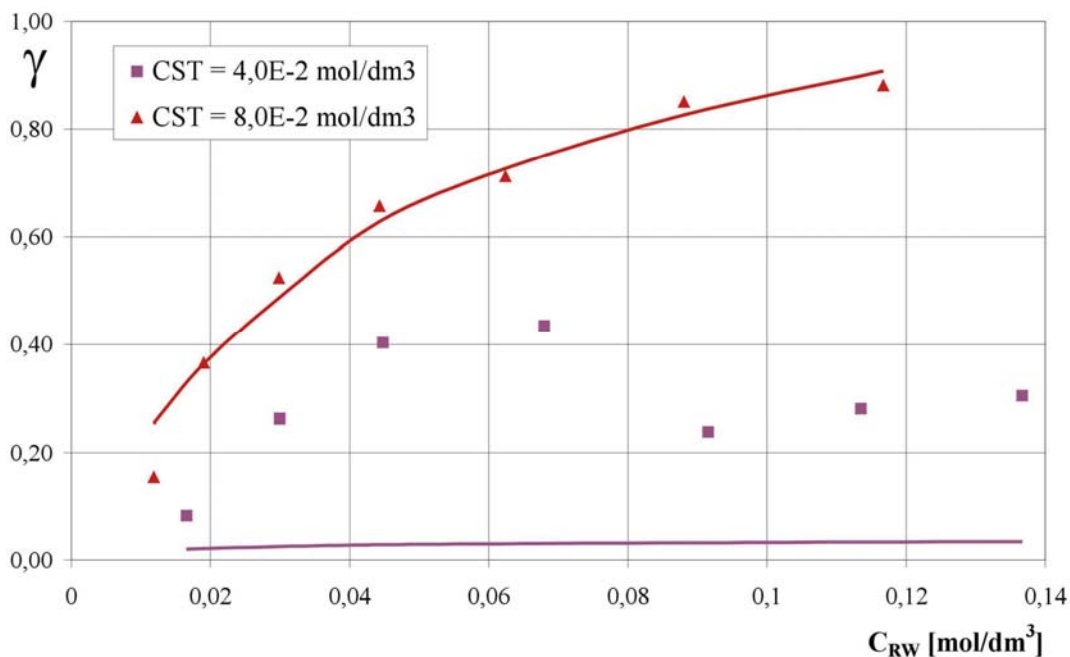
$$\gamma = \frac{a_1 C_{RW}}{(1 + a_2 C_{SM})(1 + a_3 C_{RW})} \quad (6.38)$$

Wartości stałych a_1 , a_2 i a_3 najlepszego dopasowania funkcji (6.38) do danych doświadczalnych podano w tabeli 6.2. Stałe wyznaczono metodą Quasi-Newtona (regresja nieliniowa).

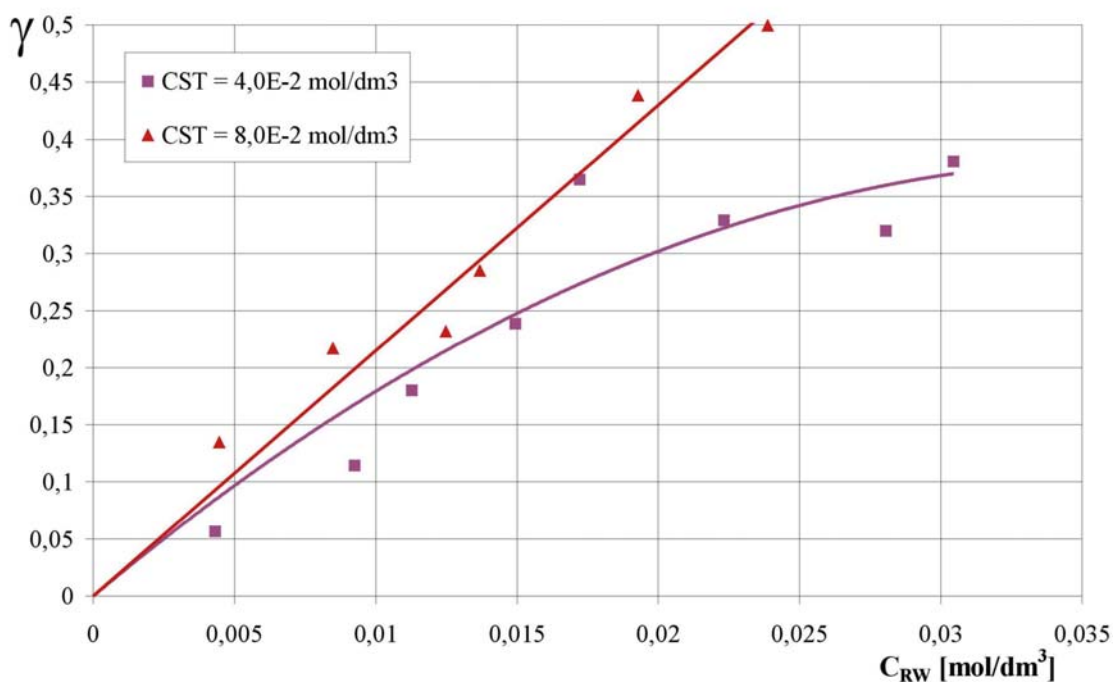
Tab. 6.2. Wartości stałych równania aproksymacyjnego (6.38)

| | $C_{ST}, \text{mol/dm}^3$ | | | fenol | p-krezol | 2,4-ksylenol |
|------|---------------------------|-------|--------------------------|--------------|-----------------|---------------------|
| SDS | $4,00 \cdot 10^{-2}$ | a_1 | dm^3/mol | 48377 | 2,335 | 27,42 |
| | | a_2 | dm^3/mol | 579943 | -25,85 | -8,578 |
| | | a_3 | dm^3/mol | 56,80 | 165,5 | -60,24 |
| | $8,00 \cdot 10^{-2}$ | a_1 | dm^3/mol | 751712 | 238175 | 3,138 |
| | | a_2 | dm^3/mol | 367345 | 128486 | -11,95 |
| | | a_2 | dm^3/mol | 19,42 | 4,954 | -43,00 |
| CTAB | $3,00 \cdot 10^{-3}$ | a_1 | dm^3/mol | 7886593 | 2220941 | 307,2 |
| | | a_2 | dm^3/mol | 24,21 | 5344560 | -270,9 |
| | | a_3 | dm^3/mol | 2197367 | 40,05 | 2472 |
| | $5,00 \cdot 10^{-3}$ | a_1 | dm^3/mol | 1370017 | 38832900 | 195,7 |
| | | a_2 | dm^3/mol | 572068 | 72582500 | -123,6 |
| | | a_3 | dm^3/mol | 149,8 | 25,75 | 822,5 |
| | $1,00 \cdot 10^{-2}$ | a_1 | dm^3/mol | 16,11 | 6036784 | 663,9 |
| | | a_2 | dm^3/mol | -82,38 | 5958294 | 211,7 |
| | | a_3 | dm^3/mol | 20,63 | 19,00 | 197,2 |

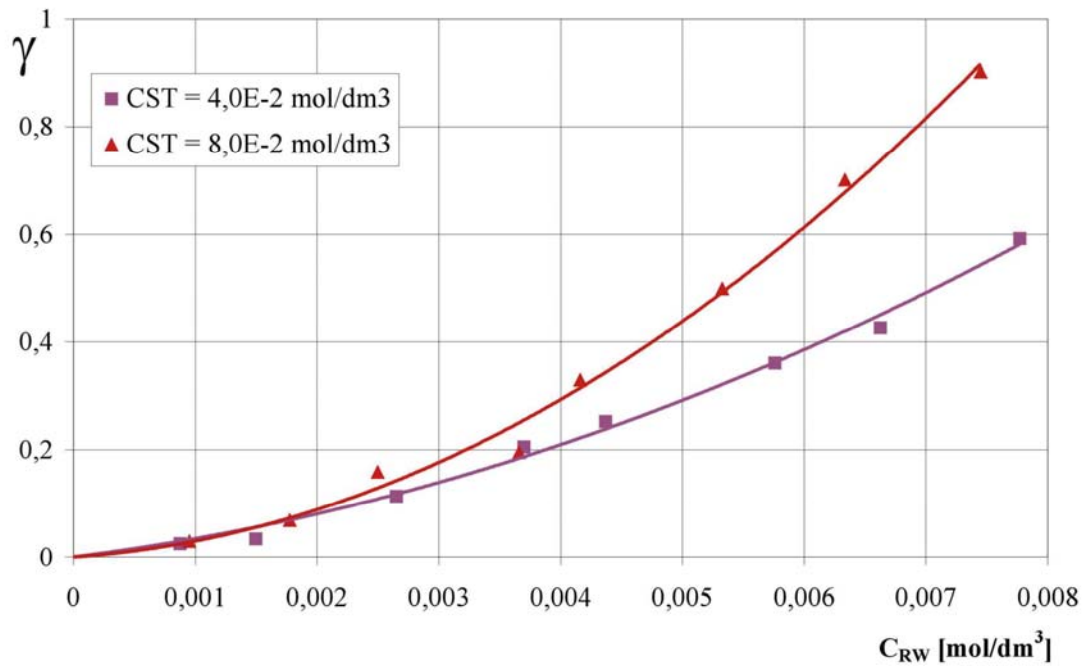
Na wykresach (rys. 6.1., 6.2., 6.3., 6.4., 6.5., 6.6.) przedstawiono porównanie doświadczalnych wartości γ (zależność (6.29) – w postaci punktów na rysunkach) z wartościami obliczonymi z zależności (6.38) – krzywe na wykresach.



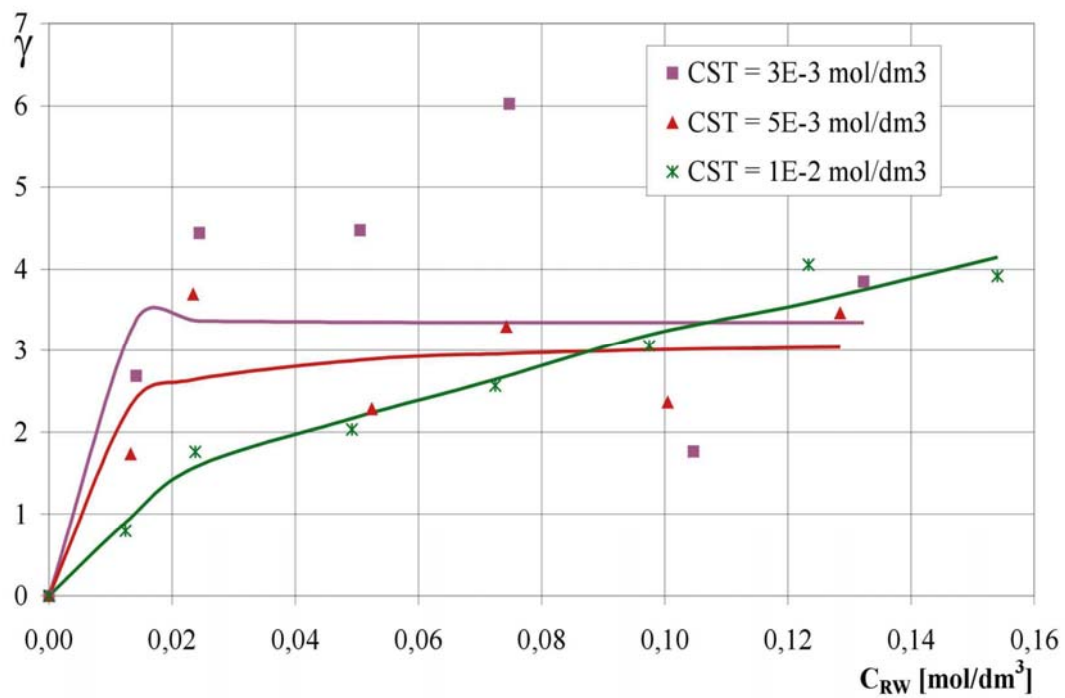
Rys. 6.1. Stosunek molowy fenolu do SDS w fazie micelarnej w zależności od stężenia fenolu w fazie wodnej i od całkowitego stężenia surfaktantu w układzie



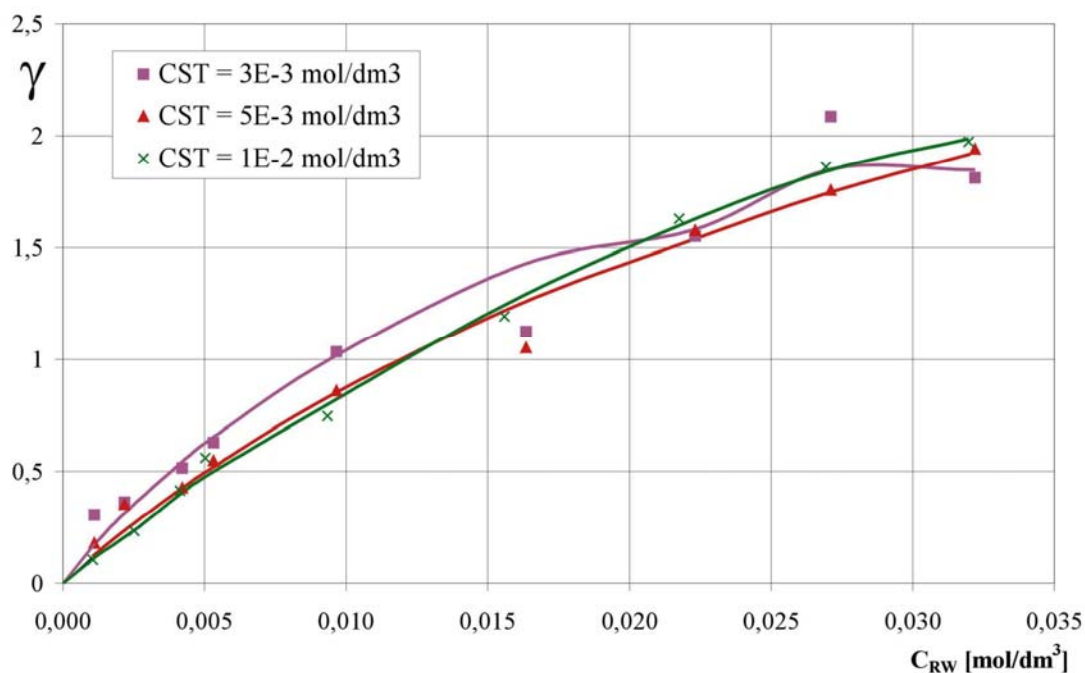
Rys. 6.2. Stosunek molowy p-krezolu do SDS w fazie micelarnej w zależności od stężenia p-krezolu w fazie wodnej i od całkowitego stężenia surfaktantu w układzie



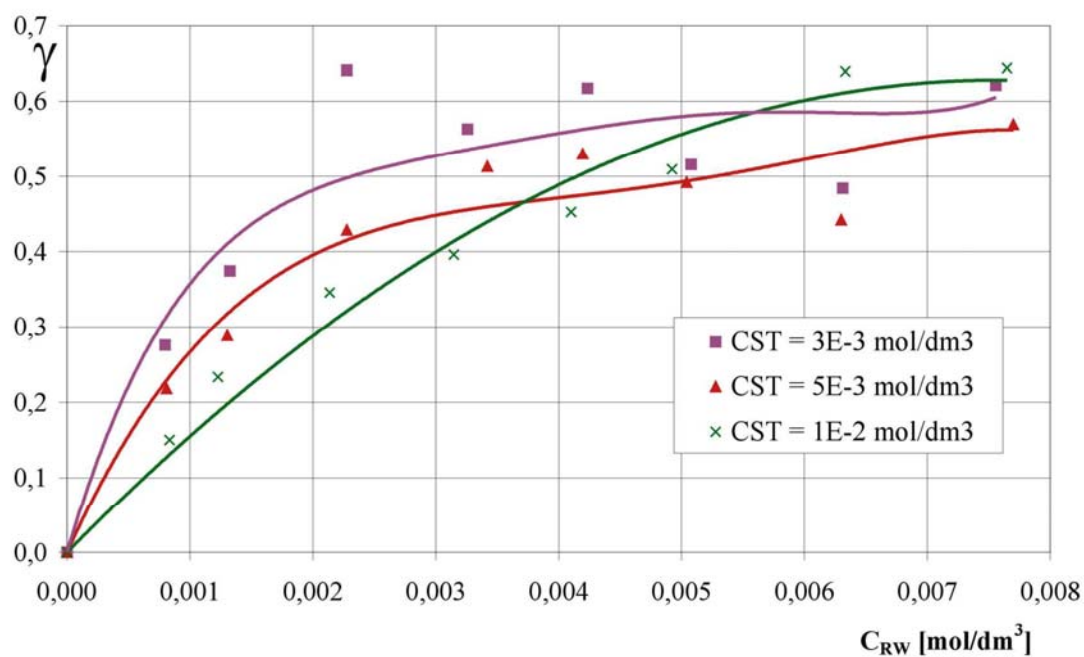
Rys. 6.3. Stosunek molowy 2,4-ksylenolu do SDS w fazie micelarnej w zależności od stężenia 2,4-ksylenolu w fazie wodnej i od całkowitego stężenia surfaktantu w układzie



Rys. 6.4. Stosunek molowy fenolu do CTAB w fazie micelarnej w zależności od stężenia fenolu w fazie wodnej i od całkowitego stężenia surfaktantu w układzie



Rys. 6.5. Stosunek molowy p-krezolu do CTAB w fazie micelarnej w zależności od stężenia p-krezolu w fazie wodnej i od całkowitego stężenia surfaktantu w układzie

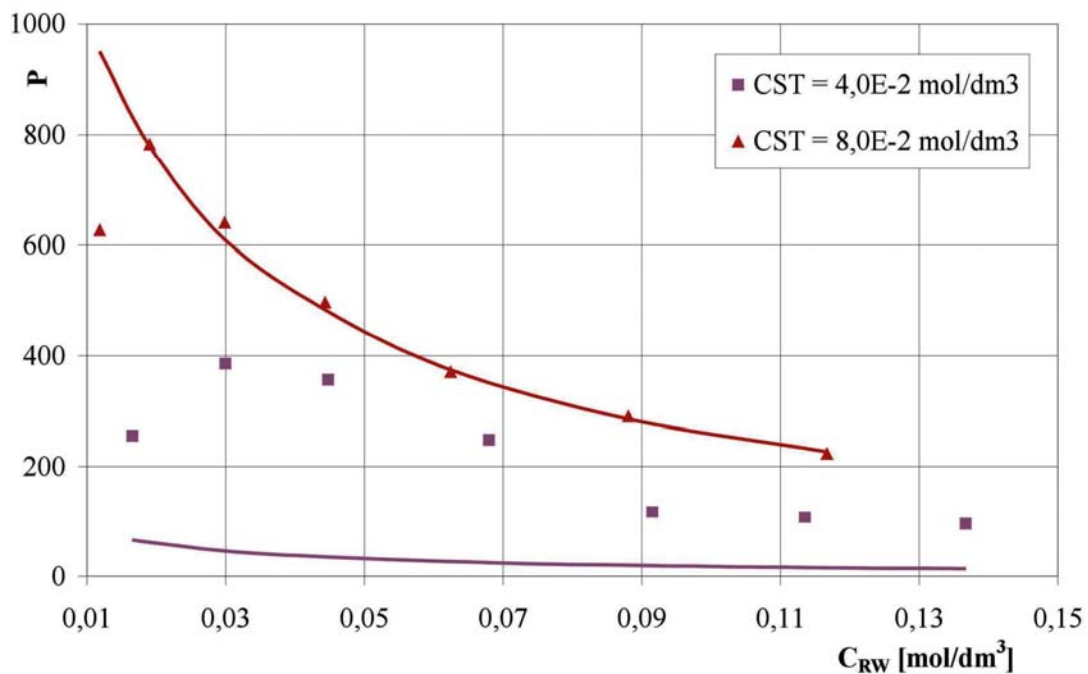


Rys. 6.6. Stosunek molowy 2,4-ksylenolu do CTAB w fazie micelarnej w zależności od stężenia 2,4-ksylenolu w fazie wodnej i od całkowitego stężenia surfaktantu w układzie

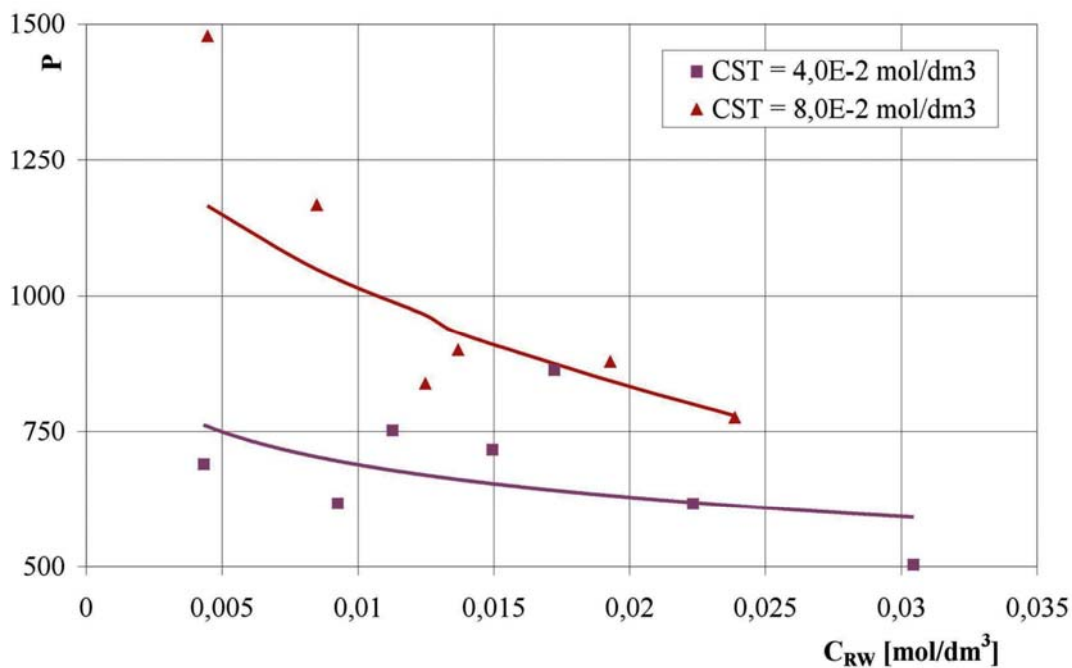
Zależność współczynnika podziału P od stężeń C_{RW} i C_{SM} można otrzymać przez połączenie równań (6.8), (6.13), (6.19) i (6.29) z wyeliminowaniem wielkości x_{SM} , x_{RM} i x_{RW} :

$$P = \frac{\gamma}{\gamma + 1} \frac{C_{WW}}{C_{RW}} \quad (6.39)$$

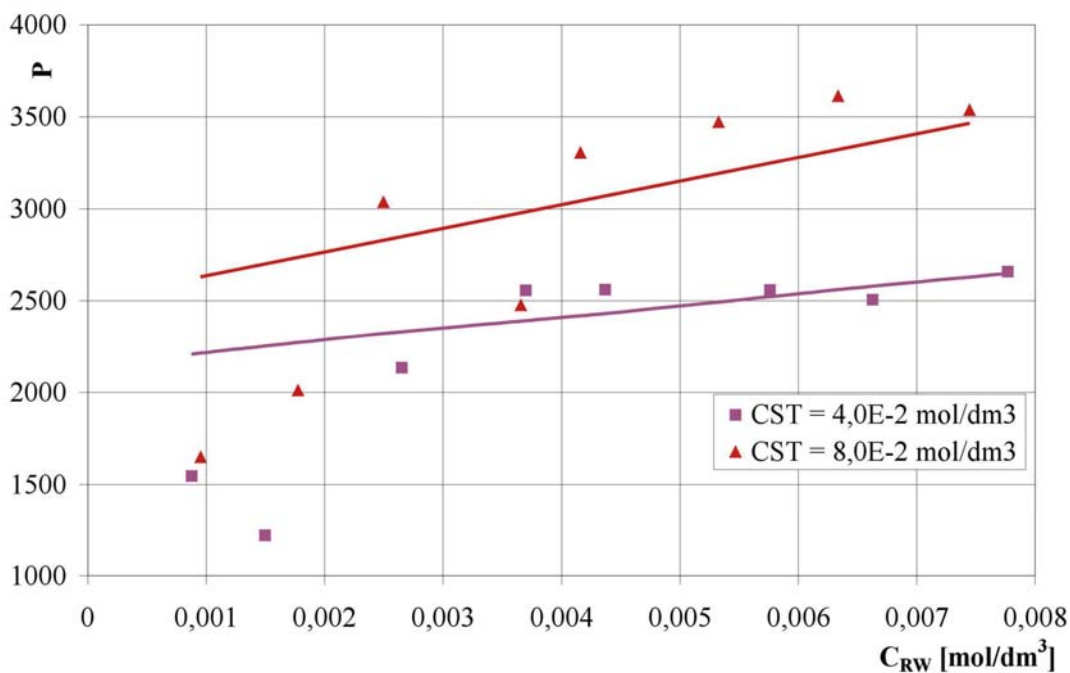
Na wykresach (rys. 6.7., 6.8., 6.9., 6.10., 6.11., 6.12.) porównano doświadczalne wartości współczynnika podziału P otrzymane ze wzoru (6.36) z obliczonymi z zależności (6.39), w której współczynnik γ został wyliczony ze wzoru aproksymacyjnego (6.38).



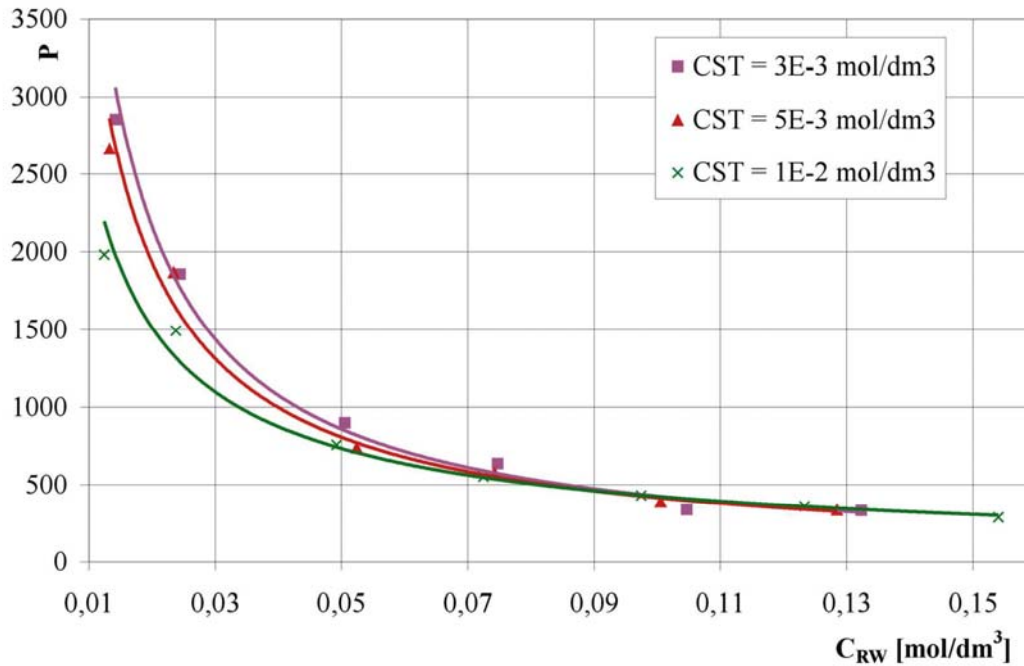
Rys. 6.7. Współczynnik podziału fenolu między fazę micelarną i wodną w zależności od stężenia fenolu w fazie wodnej oraz całkowitego stężenia SDS-u w układzie



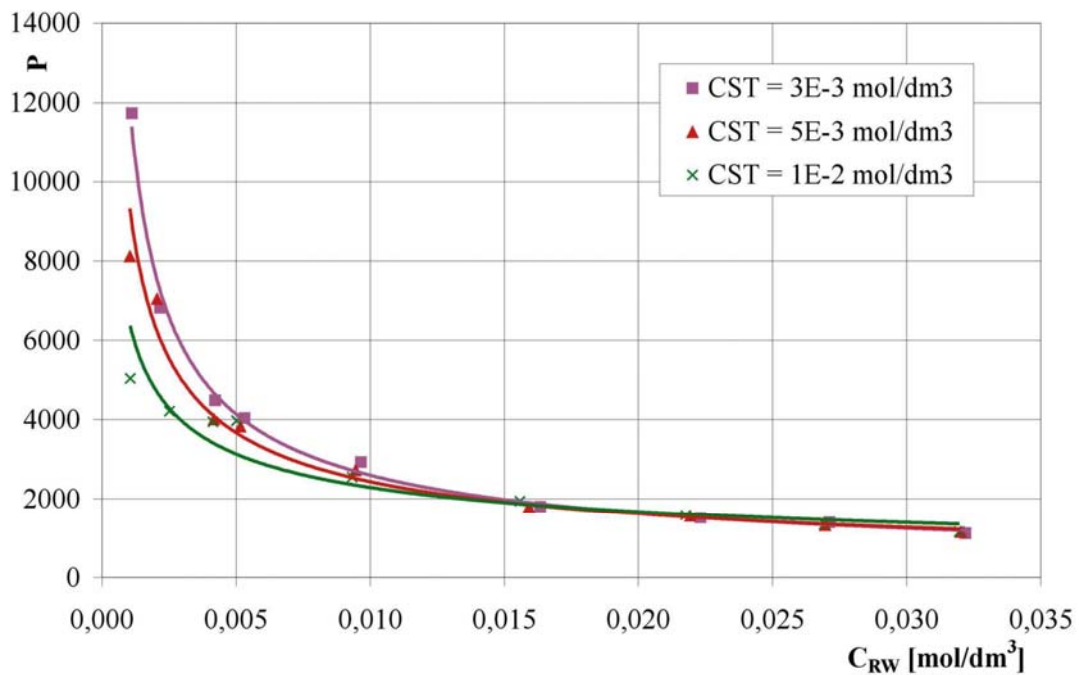
Rys. 6.8. Współczynnik podziału p-krezolu między fazę micelną i wodną w zależności od stężenia p-krezolu w fazie wodnej oraz całkowitego stężenia SDS-u w układzie



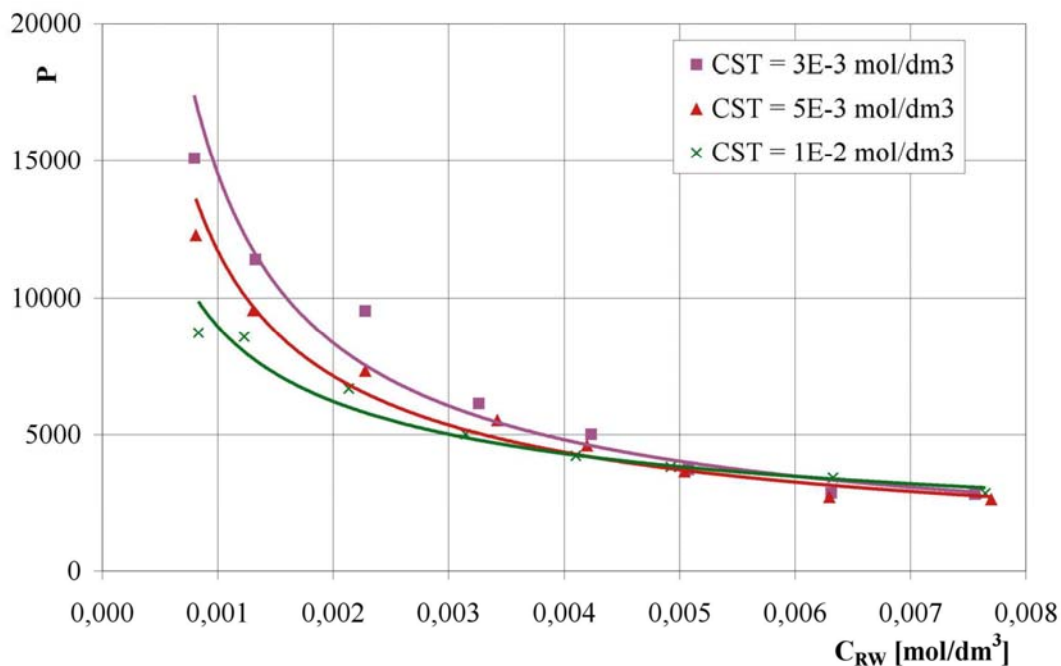
Rys. 6.9. Współczynnik podziału 2,4-ksylenolu między fazę micelną i wodną w zależności od stężenia 2,4-ksylenolu w fazie wodnej oraz całkowitego stężenia SDS-u w układzie



Rys. 6.10. Współczynnik podziału fenolu między fazę micelarną i wodną w zależności od stężenia fenolu w fazie wodnej oraz całkowitego stężenia CTAB w układzie



Rys. 6.11. Współczynnik podziału p-krezolu między fazę micelarną i wodną w zależności od stężenia p-krezolu w fazie wodnej oraz całkowitego stężenia CTAB w układzie

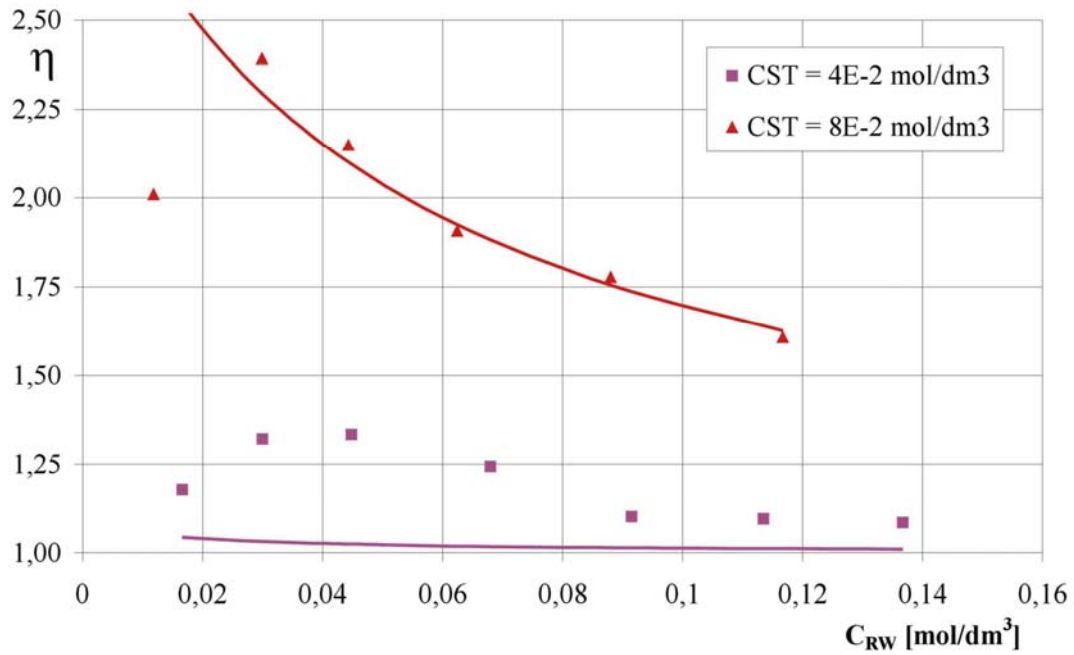


Rys. 6.12. Współczynnik podziału 2,4-ksylenolu między fazę micelną i wodną w zależności od stężenia 2,4-ksylenolu w fazie wodnej oraz całkowitego stężenia CTAB w układzie

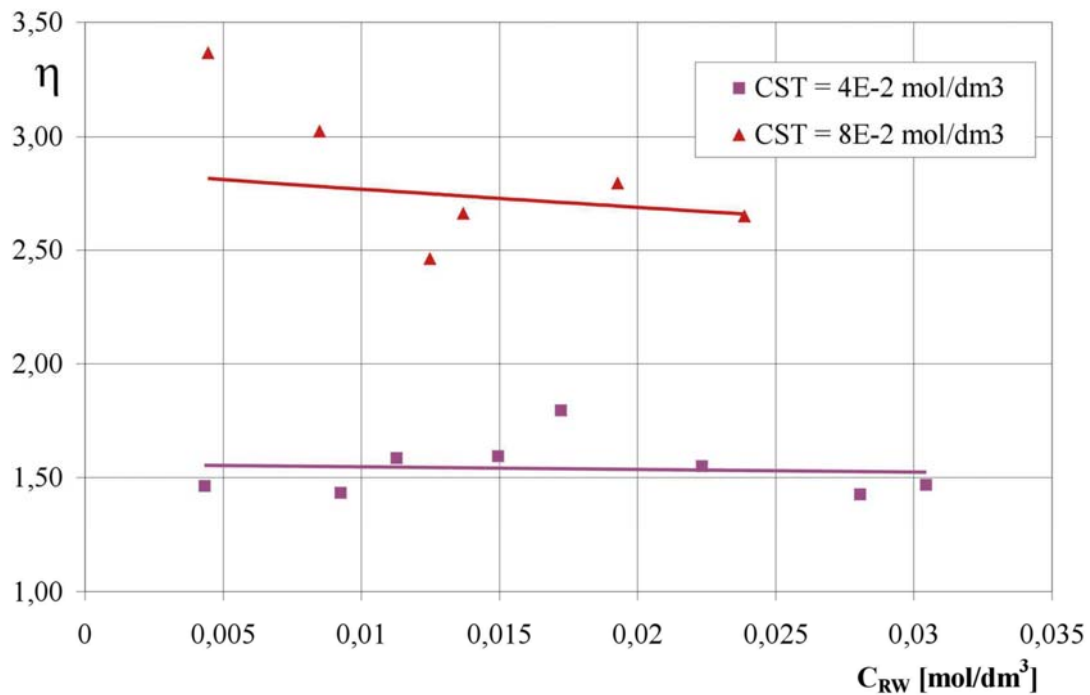
Zależność współczynnika η od stężeń C_{RW} i C_{SM} można otrzymać przez połączenie równań (6.13), (6.27), (6.29) i (6.30) z wyeliminowaniem wielkości x_{SM} , x_{RM} i C_{RT} :

$$\eta = 1 + \gamma \frac{C_{SM}}{C_{RW}} \quad (6.40)$$

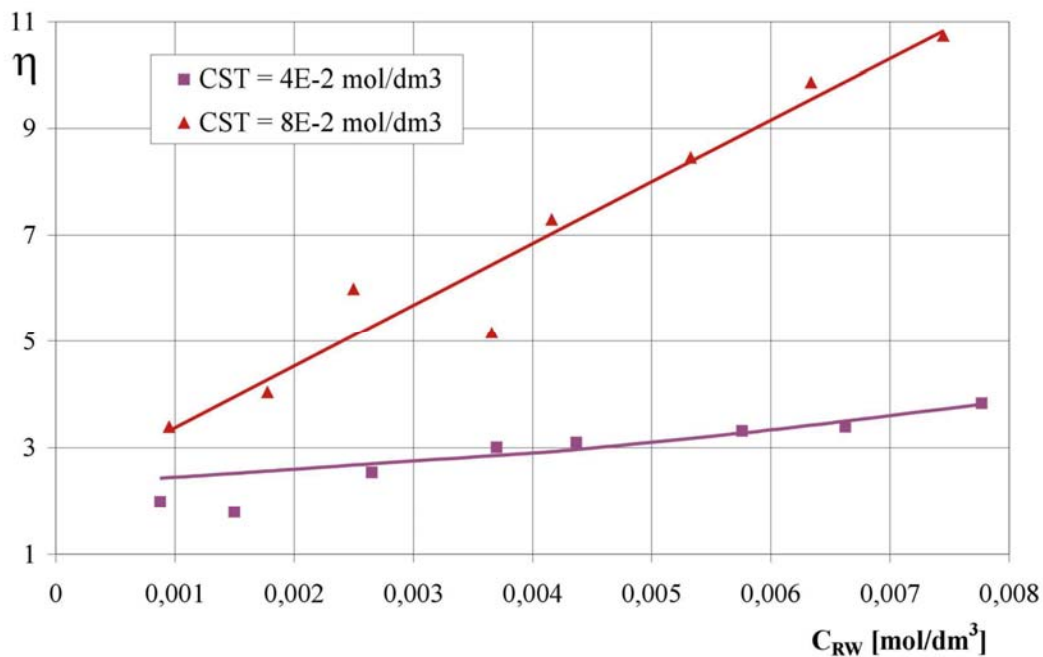
Na wykresach (rys. 6.13., 6.14., 6.15., 6.16., 6.17., i 6.18.) porównano doświadczalne wartości współczynnika η otrzymane ze wzoru (6.30) z obliczonymi z zależności (6.40), w której współczynnik γ został wyliczony ze wzoru aproksymacyjnego (6.38).



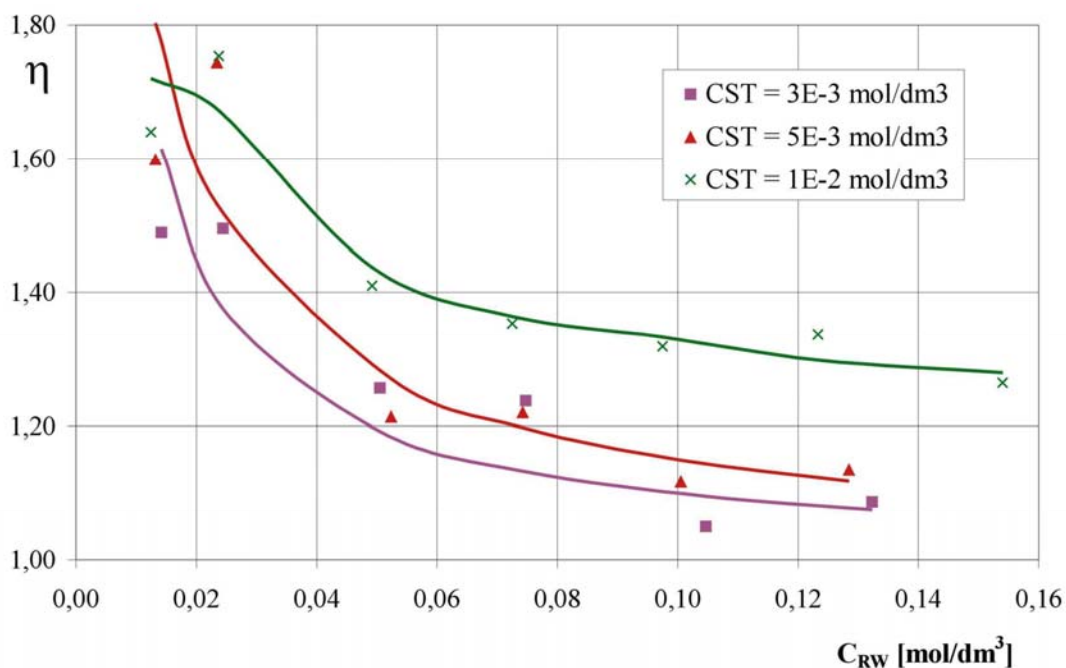
Rys. 6.13. Wskaźnik zwiększenia stężenia fenolu po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla SDS



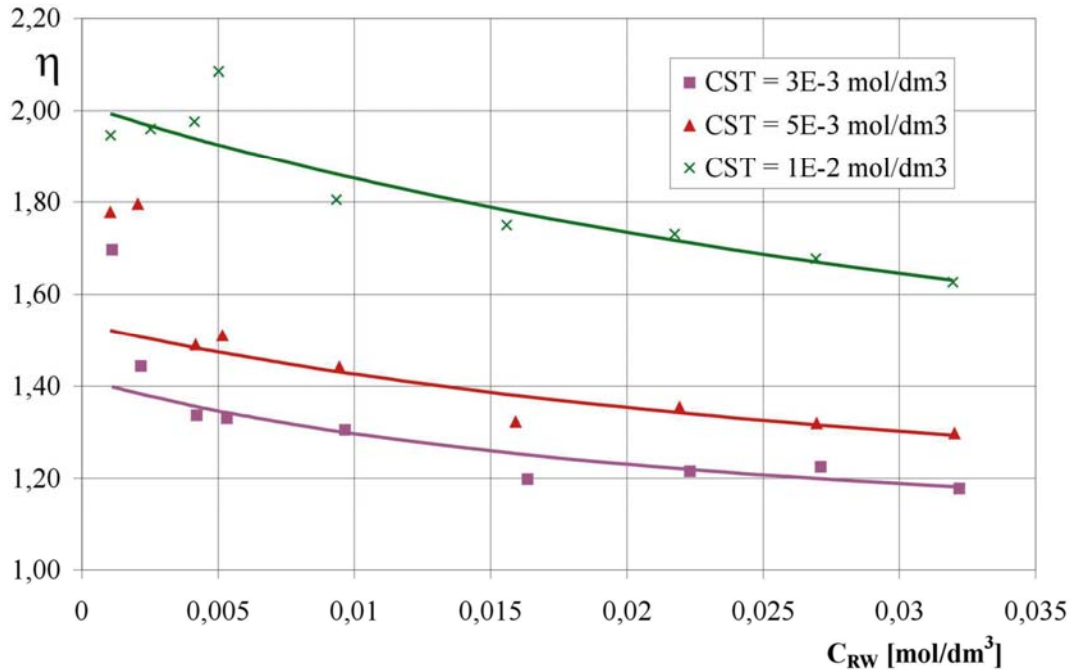
Rys. 6.14. Wskaźnik zwiększenia stężenia p-krezolu po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla SDS



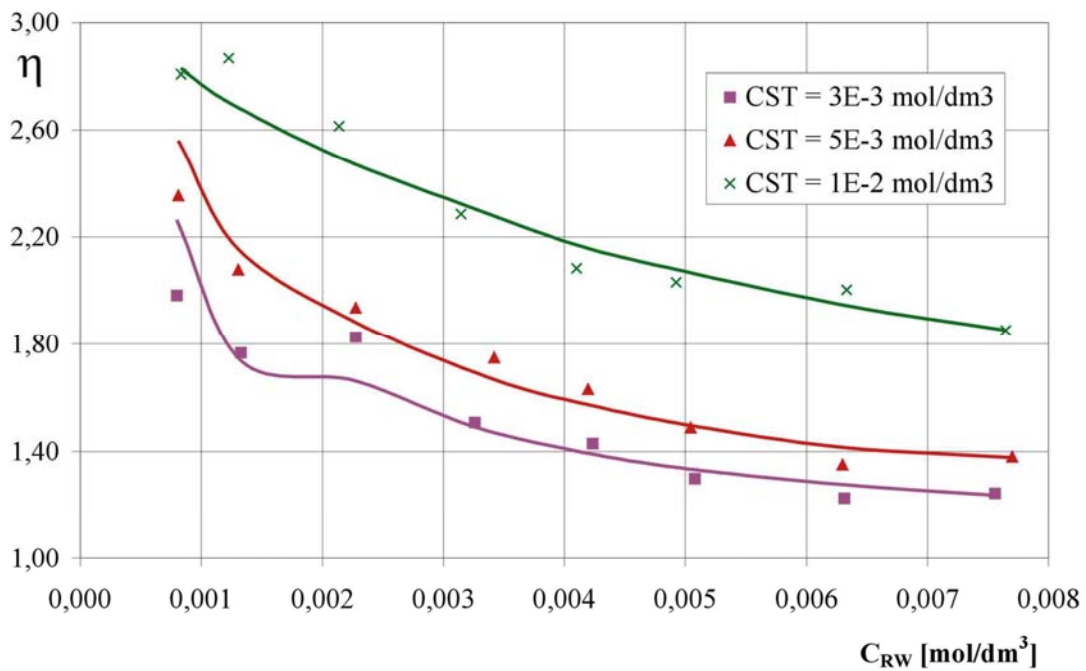
Rys. 6.15. Wskaźnik zwiększenia stężenia 2,4-ksylenolu po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla SDS



Rys. 6.16. Wskaźnik zwiększenia stężenia fenolu po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla CTAB



Rys. 6.17. Wskaźnik zwiększenia stężenia p-krezolu po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla CTAB



Rys. 6.18. Wskaźnik zwiększenia stężenia 2,4-ksylenolu po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla CTAB

Zależność równowagową C_{RO} od C_{RT} i C_{SM} można otrzymać przez połączenie równań (6.24), (6.25), (6.29) i (6.38) z wyeliminowaniem wielkości m , γ , C_{RW} i ułamka x_{RM}/x_{SM} za pomocą równości:

$$\frac{x_{RM}}{x_{SM}} = \frac{C_{RT} - C_{RW}}{C_{SM}} \quad (6.41)$$

Zależność równowagowa ma następującą postać:

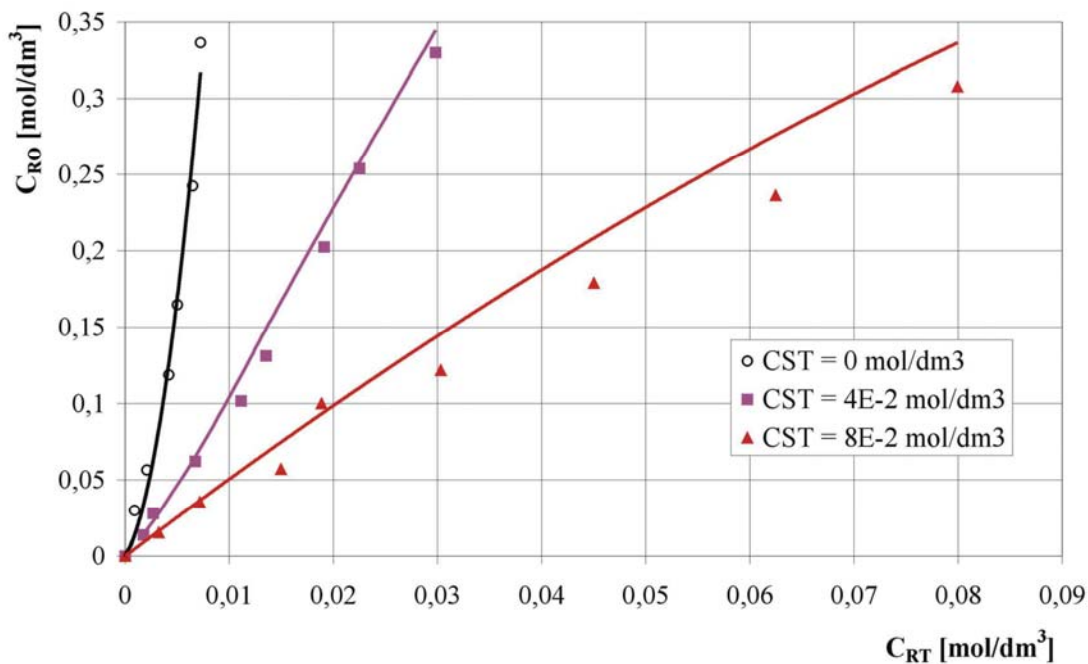
$$C_{RO} = \frac{g + \sqrt{g^2 + 4a_3 C_{RT}}}{2a_3} \left(m_0 + m_1 \frac{g + \sqrt{g^2 + 4a_3 C_{RT}}}{2a_3} \right) \quad (6.42)$$

dla $a_3 > 0$ gdzie $g = a_3 C_{RT} - 1 - \frac{a_1 C_{SM}}{1 + a_2 C_{SM}}$,

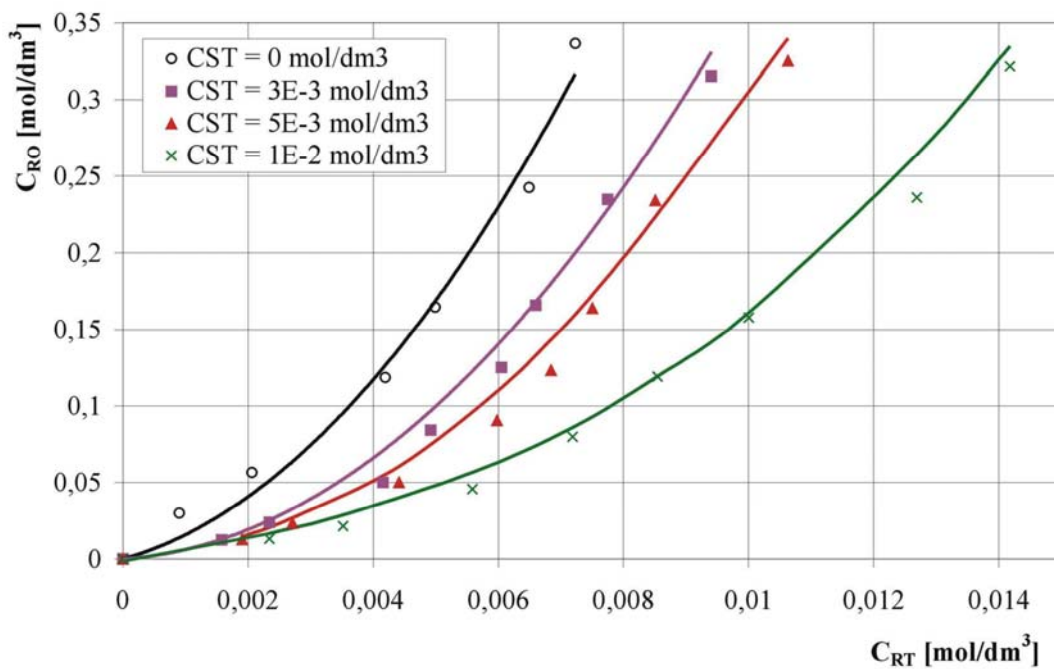
$$C_{RO} = \frac{(1 + a_2 C_{SM}) C_{RT}}{1 + (a_1 + a_2) C_{SM}} \left(m_0 + m_1 \frac{(1 + a_2 C_{SM}) C_{RT}}{1 + (a_1 + a_2) C_{SM}} \right) \text{ dla } a_3 = 0. \quad (6.43)$$

Na rys. 6.19. oraz 6.20. przedstawiono przykładowe, modelowe obliczenia stężeń równowagowych C_{RO} i C_{RT} dla układów toluen – 2,4-ksylenol – woda/SDS oraz toluen – 2,4-ksylenol – woda/CTAB. Ponadto wartości liczbowe obliczone z modelu porównano z wartościami eksperymentalnymi. Linie na wykresach przedstawiają stężenia obliczeniowe, natomiast punkty odnoszą się do wartości otrzymanych w trakcie eksperymentów.

Dla układów z fenolem oraz z krezolem wartości obliczeniowych stężeń C_{RO} i C_{RT} wykazują duże błędy. Błędy generuje niedokładne wyznaczenie wartości krytycznego stężenia micelnego w układach z fenolem oraz krezolem.



Rys. 6.19. Linie równowagi w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/SDS w zależności od całkowitego stężenia SDS-u (CST)



Rys. 6.20. Linie równowagi w układzie toluen – 2,4-ksylenol – woda/CTAB w zależności od całkowitego stężenia CTAB-u (CST)

6.2. DYSKUSJA WYNIKÓW ORAZ WNIOSKI DO ROZDZIAŁU 6

- Na rys. 5.4. oraz 5.8. przedstawiono wykresy zależności krytycznego stężenia micelnego, $C_{SW,m} = CMC$ dodecylosiarczanu sodu oraz bromku heksadecylotrimetyloamonowego w funkcji stężenia fenolu, p-krezolu, 2,4-ksylenolu w fazie wodnej C_{RW} . Wyniki pomiarów zostały przybliżone zależnością 6.28. Zauważono, iż krytyczne stężenie micelarne obu w/w surfaktantów maleje w obecności fenolu i jego pochodnych. Ponadto zaobserwowano, że 2,4-ksylenol najintensywniej obniża wartość krytycznego stężenia micelnego. W tabelach 6.3. oraz 6.4. zestawiono wartości liczbowe krytycznego stężenia micelnego wyznaczone eksperymentalnie oraz obliczone z zależności 6.28 wraz z średnim odchyleniem standardowym i błędem względnym. W przypadku układu CTAB – fenol, błąd względny jest duży.

| Tab. 6.3. Wartość krytycznego stężenia micelnego $C_{SW,m} = CMC$ dodecylosiarczanu sodu w obecności fenolu, p-krezolu, 2,4-ksylenolu | | | | | |
|---|--------------------------------------|---|---|---|--------------------------|
| | | $C_{SW,m} \text{ SDS, [mol/dm}^3]$ | | | |
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymentalna, [mol/dm ³] | Wartość obliczona z rów. 6.28, [mol/dm ³] | Odchylenie standardowe [mol/dm ³] | Błąd względny, [%] |
| Fenol | 0,000E+00 | 8,000E-03 | 8,000E-03 | 0,00E+00 | 0,00 |
| | 1,062E-02 | 5,260E-03 | 5,268E-03 | 5,96E-06 | 0,16 |
| | 5,312E-02 | 2,996E-03 | 3,041E-03 | 3,18E-05 | 1,50 |
| | 1,062E-01 | 2,104E-03 | 2,244E-03 | 9,93E-05 | 6,67 |
| P-krezol | 9,161E-03 | 3,477E-03 | 3,481E-03 | 3,17E-06 | 0,13 |
| | 4,580E-02 | 2,198E-03 | 2,204E-03 | 4,40E-06 | 0,28 |
| | 9,161E-02 | 8,149E-04 | 9,604E-04 | 1,03E-04 | 17,85 |
| 2,4-ksylenol | 4,026E-03 | 3,672E-03 | 3,315E-03 | 2,53E-04 | 9,73 |
| | 8,052E-03 | 1,710E-03 | 2,276E-03 | 4,00E-04 | 33,12 |
| | 1,610E-02 | 1,710E-03 | 1,601E-03 | 7,73E-05 | 6,39 |
| | 2,415E-02 | 1,280E-03 | 1,358E-03 | 5,54E-05 | 6,12 |
| | 3,221E-02 | 1,170E-03 | 1,207E-03 | 2,62E-05 | 3,17 |
| | 4,026E-02 | 8,570E-04 | 1,045E-03 | 1,33E-04 | 21,99 |

| Tab. 6.4. Wartość krytycznego stężenia micelnego $C_{SW,m} = CMC$ bromku heksadecylotrimetyloamonowego w obecności fenolu, p-krezolu, 2,4-ksylenolu | | | | | |
|---|-----------------------------------|---|---|---|------------------|
| | | $C_{SW,m}$ CTAB, [mol/dm ³] | | | |
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymentalna, [mol/dm ³] | Wartość obliczona z rów. 6.28, [mol/dm ³] | Odchylenie standardowe [mol/dm ³] | Błąd względny[%] |
| Fenol | 0 | 8,050E-04 | 8,050E-04 | 0 | - |
| | 1,062E-02 | 3,490E-04 | 4,903E-04 | 9,99E-05 | 40,48 |
| | 2,656E-02 | 1,710E-04 | 2,579E-04 | 6,14E-05 | 50,79 |
| | 5,312E-02 | 8,590E-05 | 1,012E-04 | 1,08E-05 | 17,81 |
| | 7,969E-02 | 5,780E-05 | 4,640E-05 | 8,06E-06 | 19,73 |
| | 1,062E-01 | 4,280E-05 | 2,428E-05 | 1,31E-05 | 43,28 |
| P-krezol | 4,580E-03 | 2,570E-04 | 2,371E-04 | 1,40E-05 | 7,73 |
| | 9,161E-03 | 1,420E-04 | 1,641E-04 | 1,56E-05 | 15,58 |
| | 3,206E-02 | 1,280E-04 | 1,133E-04 | 1,04E-05 | 11,50 |
| | 5,497E-02 | 3,620E-05 | 3,810E-05 | 1,34E-06 | 5,24 |
| 2,4-ksylenol | 4,028E-04 | 2,140E-04 | 2,279E-04 | 9,81E-06 | 6,48 |
| | 8,057E-04 | 1,490E-04 | 1,438E-04 | 3,70E-06 | 3,51 |
| | 1,611E-03 | 9,820E-05 | 9,415E-05 | 2,87E-06 | 4,13 |
| | 3,223E-03 | 7,400E-05 | 7,153E-05 | 1,74E-06 | 3,33 |
| | 5,479E-03 | 5,110E-05 | 5,950E-05 | 5,94E-06 | 16,43 |
| | 7,896E-03 | 3,400E-05 | 3,372E-05 | 1,98E-07 | 0,83 |

2. Na rys. 6.1. przedstawiono zależność udziału molowego fenolu w micelach zbudowanych z dodecylosiarczanu sodu. Udział molowy fenolu (współczynnik γ) w micelach zbudowanych z SDS-u rośnie w zależności od stężenia tego składnika w fazie wodnej C_{RW} . W przypadku SDS-u o stężeniu równym $4,0 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, udział molowy fenolu w micelach początkowo rośnie do wartości 0,44, następnie nieznacznie spada do wartości 0,28, by następnie wzrosnąć do wartości 0,31. W układzie, w którym stężenie dodecylosiarczanu sodu wynosi $8,0 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, współczynnik γ rośnie do wartości 0,91. Dodatkowo zauważono, że obliczenia modelowe (linie na rysunkach) dobrze opisują udział molowy fenolu w przypadku wyższego stężenia SDS-u, natomiast wykazują za niskie wartości w przypadku stężenia niższego. Wartości otrzymane z eksperymentu oraz z obliczeń modelowych zestawiono w tabeli 6.5.

| Tab.6.5. Wartości udziału molowego fenolu, γ w micelach zbudowanych z dodecylosiarczanu sodu | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymentalna, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.38., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
| fenol | 0,0166 | 4,0E-02 | 0,083 | 0,020 | 0,044 | 76,0 |
| | 0,0299 | | 0,262 | 0,025 | 0,168 | 90,4 |
| | 0,0448 | | 0,404 | 0,028 | 0,265 | 92,9 |
| | 0,0680 | | 0,436 | 0,031 | 0,287 | 93,0 |
| | 0,0915 | | 0,239 | 0,032 | 0,146 | 86,7 |
| | 0,1135 | | 0,281 | 0,033 | 0,175 | 88,2 |
| | 0,1367 | | 0,305 | 0,034 | 0,192 | 88,8 |
| | 0,0118 | 8,0E -02 | 0,154 | 0,254 | 0,071 | 64,9 |
| | 0,0190 | | 0,366 | 0,364 | 0,001 | 0,5 |
| | 0,0298 | | 0,524 | 0,488 | 0,026 | 6,9 |
| | 0,0443 | | 0,656 | 0,629 | 0,020 | 4,2 |
| | 0,0624 | | 0,712 | 0,726 | 0,010 | 2,0 |
| | 0,0880 | | 0,851 | 0,827 | 0,017 | 2,9 |
| | 0,1167 | | 0,881 | 0,908 | 0,019 | 3,1 |

3. Dla p-krezolu (rys. 6.2.), udział molowy tego składnika w micelach rośnie maksymalnie do wartości 0,5, co oznacza, że osiąga niższe wartości niż w przypadku fenolu. Ponadto zaobserwowano dużą zgodność wartości obliczonych – krzywe na wykresie z wartościami eksperymentalnymi – punkty na wykresie. Dla 2,4-ksylenolu (rys. 6.3.), wartość γ rośnie do 0,9. Wartości udziału molowego p-krezolu oraz 2,4-ksylenolu zestawiono w tab. 6.6. oraz 6.7.

Tab.6.6 Wartości udziału molowego p-krezolu, γ w micelach zbudowanych z dodecylosiarczanu sodu

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.38., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|
| p-krezol | 4,320E-03 | 4,0E-02 | 0,057 | 0,069 | 0,009 | 21,4 |
| | 9,248E-03 | | 0,114 | 0,090 | 0,017 | 21,5 |
| | 1,127E-02 | | 0,180 | 0,178 | 0,001 | 0,9 |
| | 1,494E-02 | | 0,239 | 0,258 | 0,014 | 8,2 |
| | 1,722E-02 | | 0,365 | 0,353 | 0,008 | 3,3 |
| | 2,233E-02 | | 0,329 | 0,320 | 0,007 | 2,9 |
| | 2,806E-02 | | 0,320 | 0,354 | 0,024 | 10,8 |
| | 3,044E-02 | | 0,381 | 0,358 | 0,016 | 6,1 |
| | 4,456E-03 | 8,0E -02 | 0,134 | 0,103 | 0,022 | 23,4 |
| | 8,486E-03 | | 0,217 | 0,191 | 0,018 | 12,1 |
| | 1,248E-02 | | 0,232 | 0,277 | 0,032 | 19,5 |
| | 1,368E-02 | | 0,285 | 0,298 | 0,009 | 4,6 |
| | 1,928E-02 | | 0,438 | 0,414 | 0,017 | 5,6 |
| | 2,387E-02 | | 0,499 | 0,503 | 0,002 | 0,7 |

Tab.6.7. Wartości udziału molowego 2,4-ksylenolu, γ w micelach zbudowanych z dodecylosiarczanu sodu

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.38., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| 2,4- ksylenol | 8,768E-04 | 4,0E-02 | 0,025 | 0,036 | 0,008 | 44,4 |
| | 1,497E-03 | | 0,034 | 0,065 | 0,022 | 90,3 |
| | 2,651E-03 | | 0,113 | 0,125 | 0,008 | 10,4 |
| | 3,698E-03 | | 0,205 | 0,189 | 0,011 | 7,6 |
| | 4,368E-03 | | 0,252 | 0,236 | 0,011 | 6,4 |
| | 5,759E-03 | | 0,361 | 0,354 | 0,005 | 1,9 |
| | 6,626E-03 | | 0,427 | 0,444 | 0,013 | 4,1 |
| | 7,770E-03 | | 0,592 | 0,588 | 0,003 | 0,7 |
| | 9,518E-04 | 8,0E -02 | 0,029 | 0,048 | 0,013 | 65,1 |
| | 1,776E-03 | | 0,069 | 0,096 | 0,019 | 39,9 |
| | 2,497E-03 | | 0,158 | 0,152 | 0,004 | 3,8 |
| | 3,658E-03 | | 0,195 | 0,204 | 0,006 | 4,7 |
| | 4,161E-03 | | 0,329 | 0,322 | 0,005 | 2,1 |
| | 5,328E-03 | | 0,499 | 0,434 | 0,046 | 13,0 |
| | 6,335E-03 | | 0,701 | 0,640 | 0,043 | 8,7 |
| | 7,447E-03 | | 0,902 | 0,861 | 0,029 | 4,6 |

4. W przypadku SDS-u, w każdym z przebadanych układów zaobserwowano wyraźny wpływ koncentracji micel na wartość γ . Dla stężenia SDS-u równego $8,0 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ wartość γ jest wyższa niż dla stężenia $4,0 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³.
5. Udział molowy składnika R w micelach zbudowanych z CTAB-u (rys. 6.4., 6.5. i 6.6.) rośnie ze wzrostem stężenia tego składnika w fazie wodnej. W przypadku CTAB przebadano układy dla trzech stężeń surfaktantu: $3 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ oraz $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³. Wartości γ w przypadku fenolu (rys. 6.4.) wykazują duże wahania. Jedynie dla największego stężenia CTAB-u, wartości udziału molowego rosną w całym zakresie stężeń fenolu w fazie wodnej. W tabeli 6.8. zestawiono wartości γ eksperymentalne oraz obliczone z modelu matematycznego dla układu z fenolem:

Tab. 6.8. Wartości udziału molowego fenolu, γ w micelach zbudowanych z bromku heksadecylotrimetyloamonowego

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental- na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.38., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| fenol | 0,1323 | 3,0E-03 | 3,852 | 3,347 | 0,357 | 13,1 |
| | 0,1046 | | 1,766 | 3,348 | 1,119 | 89,6 |
| | 0,0747 | | 6,029 | 3,350 | 1,894 | 44,4 |
| | 0,0505 | | 4,478 | 3,354 | 0,795 | 25,1 |
| | 0,0244 | | 4,444 | 3,367 | 0,762 | 24,2 |
| | 0,0142 | | 2,686 | 3,378 | 0,489 | 25,8 |
| | 0,1285 | 5,0E-03 | 3,465 | 3,040 | 0,301 | 12,3 |
| | 0,1005 | | 2,363 | 3,013 | 0,460 | 27,5 |
| | 0,0743 | | 3,296 | 2,959 | 0,238 | 10,2 |
| | 0,0524 | | 2,282 | 2,891 | 0,431 | 26,7 |
| | 0,0234 | | 3,693 | 2,637 | 0,747 | 28,6 |
| | 0,0132 | | 1,734 | 2,324 | 0,417 | 34,0 |
| | 0,1540 | 1,0E -02 | 3,919 | 4,145 | 0,160 | 5,8 |
| | 0,1233 | | 4,058 | 3,595 | 0,328 | 11,4 |
| | 0,0975 | | 3,061 | 3,195 | 0,095 | 4,4 |
| | 0,0725 | | 2,565 | 2,642 | 0,054 | 3,0 |
| | 0,0492 | | 2,032 | 2,167 | 0,096 | 6,7 |
| | 0,0238 | | 1,762 | 1,575 | 0,133 | 10,7 |
| | 0,0124 | | 0,799 | 0,899 | 0,071 | 12,6 |

6. W układzie z p-krezolem (rys. 6.5.) nie zauważono wpływu koncentracji micel na wartość udziału molowego. Wartość γ rośnie w całym zakresie badanych stężeń. W przypadku 2,4-ksylenolu (rys. 6.6.) dla stężeń C_{RW} mniejszych niż 0,004 mol/dm³

wartości γ są największe dla najniższego stężenia surfaktantu. Powyżej wartości $C_{RW} = 0,004 \text{ mol/dm}^3$ wartości udziału molowego 2,4-ksylenolu, dla stężenia CTAB-u równego $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ oraz $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ rosną nieznacznie. W przypadku CTAB-u zaobserwowano wyraźną zgodność obliczeń modelowych z danymi doświadczalnymi. Ponadto zauważano niewielki wpływ koncentracji micel na wartość udziału molowego. Wyniki obliczeń udziału molowego p-krezolu oraz 2,4-ksylenolu zestawiono w tab. 6.9. i 6.10.

Tab. 6.9. Wartości udziału molowego p-krezolu, γ w micelach zbudowanych z bromku heksadecylotrimetyloamonowego

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental- na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.38., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|
| p-krezol | 1,106E-03 | 3,0E-03 | 0,306 | 0,175 | 0,093 | 42,9 |
| | 2,166E-03 | | 0,363 | 0,313 | 0,035 | 13,7 |
| | 4,212E-03 | | 0,515 | 0,544 | 0,020 | 5,5 |
| | 5,312E-03 | | 0,629 | 0,653 | 0,017 | 3,8 |
| | 9,652E-03 | | 1,035 | 1,017 | 0,012 | 1,7 |
| | 1,635E-02 | | 1,128 | 1,430 | 0,214 | 26,9 |
| | 2,232E-02 | | 1,551 | 1,582 | 0,022 | 2,0 |
| | 2,711E-02 | | 2,086 | 1,849 | 0,168 | 11,4 |
| | 3,220E-02 | | 1,812 | 1,847 | 0,025 | 1,9 |
| | 1,040E-03 | | 5,0E-03 | 0,179 | 0,120 | 0,042 |
| | 2,055E-03 | 0,352 | | 0,225 | 0,090 | 36,1 |
| | 4,166E-03 | 0,428 | | 0,423 | 0,004 | 1,2 |
| | 5,150E-03 | 0,549 | | 0,508 | 0,029 | 7,4 |
| | 9,451E-03 | 0,860 | | 0,839 | 0,015 | 2,5 |
| | 1,591E-02 | 1,052 | | 1,239 | 0,132 | 17,7 |
| | 2,193E-02 | 1,576 | | 1,523 | 0,038 | 3,4 |
| | 2,696E-02 | 1,756 | | 1,741 | 0,010 | 0,8 |
| | 3,202E-02 | 1,941 | | 1,917 | 0,016 | 1,2 |
| | 1,050E-03 | 1,0E-02 | | 0,105 | 0,110 | 0,004 |
| | 2,509E-03 | | 0,235 | 0,236 | 0,001 | 0,7 |
| | 4,126E-03 | | 0,414 | 0,398 | 0,011 | 3,8 |
| | 5,019E-03 | | 0,560 | 0,477 | 0,059 | 14,8 |
| | 9,332E-03 | | 0,747 | 0,799 | 0,036 | 6,9 |
| | 1,558E-02 | | 1,195 | 1,246 | 0,036 | 4,3 |
| | 2,176E-02 | | 1,629 | 1,599 | 0,022 | 1,9 |
| | 2,694E-02 | | 1,860 | 1,840 | 0,014 | 1,1 |
| | 3,197E-02 | | 1,972 | 1,986 | 0,010 | 0,7 |

Tab. 6.10. Wartości udziału molowego 2,4-ksylenolu, γ w micelach zbudowanych z bromku heksadecylotrimetyloamonowego

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymentalna, lna, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.38., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--|-----------------------------------|--------------------------|
| 2,4- ksylenol | 7,558E-03 | 3,0E-03 | 0,622 | 0,604 | 0,012 | 2,8 |
| | 6,312E-03 | | 0,484 | 0,590 | 0,075 | 22,0 |
| | 5,077E-03 | | 0,516 | 0,573 | 0,040 | 11,1 |
| | 4,235E-03 | | 0,617 | 0,561 | 0,040 | 9,1 |
| | 3,260E-03 | | 0,563 | 0,544 | 0,014 | 3,5 |
| | 2,276E-03 | | 0,641 | 0,513 | 0,091 | 20,0 |
| | 1,326E-03 | | 0,374 | 0,360 | 0,010 | 3,9 |
| | 7,964E-04 | | 0,276 | 0,355 | 0,056 | 28,4 |
| | 7,700E-03 | 5,0E-03 | 0,570 | 0,565 | 0,004 | 0,9 |
| | 6,298E-03 | | 0,442 | 0,523 | 0,057 | 18,3 |
| | 5,042E-03 | | 0,492 | 0,501 | 0,006 | 1,8 |
| | 4,197E-03 | | 0,530 | 0,482 | 0,034 | 9,1 |
| | 3,420E-03 | | 0,513 | 0,458 | 0,039 | 10,8 |
| | 2,276E-03 | | 0,429 | 0,403 | 0,018 | 5,9 |
| | 1,305E-03 | | 0,289 | 0,310 | 0,015 | 7,1 |
| | 8,103E-04 | | 0,218 | 0,251 | 0,023 | 15,2 |
| | 7,648E-03 | 1,0E-02 | 0,644 | 0,643 | 0,000 | 0,1 |
| | 6,331E-03 | | 0,640 | 0,602 | 0,026 | 5,8 |
| | 4,922E-03 | | 0,509 | 0,533 | 0,017 | 4,6 |
| | 4,100E-03 | | 0,452 | 0,489 | 0,026 | 8,0 |
| | 3,146E-03 | | 0,396 | 0,408 | 0,008 | 2,9 |
| | 2,136E-03 | | 0,346 | 0,321 | 0,018 | 7,3 |
| | 1,227E-03 | | 0,234 | 0,213 | 0,014 | 8,7 |
| | 8,324E-04 | | 0,150 | 0,152 | 0,001 | 1,2 |

7. W kolejnej fazie badań obliczono wartości współczynnika podziału substancji ekstrahowanej pomiędzy fazę wodną a micelarną P. W przypadku fenolu wartości współczynnika podziału P dla dodecylsulfianu sodu, (rys. 6.7.) oraz p-krezolu, (rys.6.8.) maleją ze wzrostem stężenia tego składnika w fazie wodnej. Dla 2,4-ksylenolu, (rys. 6.9.) zaobserwowano niewielki wzrost współczynnika podziału P. Ponadto dla SDS-u współczynnik podziału zależy od koncentracji micel i jest mniejszy dla niższych wartości C_{ST} . Wartości liczbowe współczynnika podziału są największe dla najbardziej hydrofobowego związku (2,4-ksylenol). Wynika stąd, że zawartość solubilizowanego związku organicznego R, w micelach zbudowanych z SDS-u rośnie ze wzrostem jego hydrofobowości. Podobnie jak w przypadku udziału molowego składnika R, również w przypadku obliczeń modelowych

współczynnika podziału P zauważono dla fenolu znaczne różnice pomiędzy wartościami eksperymentalnymi (punkty na rysunkach) i wartościami obliczonymi z zależności 6.39. (krzywe na rysunkach). Wartości liczbowe współczynnika podziału P wyznaczone eksperymentalnie oraz obliczone z modelu równowagowego (rów. 6.39.) zestawiono w tab. 6.11., 6.12., oraz 6.13.

| Tab.6.11. Wartości współczynnika podziału fenolu P w micelach zbudowanych z dodecylosiarczanu sodu | | | | | | |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.39., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
| fenol | 0,0166 | 4,0E-02 | 256 | 65 | 135 | 74 |
| | 0,0299 | | 386 | 46 | 241 | 88 |
| | 0,0448 | | 357 | 34 | 228 | 90 |
| | 0,0680 | | 248 | 24 | 158 | 90 |
| | 0,0915 | | 117 | 19 | 70 | 84 |
| | 0,1135 | | 107 | 16 | 65 | 85 |
| | 0,1367 | | 95 | 13 | 58 | 86 |
| | 0,0118 | 8,0E -02 | 627 | 951 | 229 | 52 |
| | 0,0190 | | 782 | 780 | 2 | 0 |
| | 0,0298 | | 640 | 610 | 21 | 5 |
| | 0,0443 | | 497 | 484 | 9 | 3 |
| | 0,0624 | | 370 | 374 | 3 | 1 |
| | 0,0880 | | 290 | 286 | 3 | 2 |
| | 0,1167 | | 223 | 227 | 3 | 2 |

| Tab.6.12 Wartości współczynnika podziału p-krezolu P w micelach zbudowanych z dodecylosiarczanu sodu | | | | | | |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.39., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
| p-krezol | 4,320E-03 | 4,0E-02 | 690 | 828 | 98 | 20 |
| | 9,248E-03 | | 616 | 495 | 86 | 20 |
| | 1,127E-02 | | 752 | 746 | 4 | 1 |
| | 1,494E-02 | | 716 | 763 | 33 | 6 |
| | 1,722E-02 | | 863 | 842 | 15 | 2 |
| | 2,233E-02 | | 616 | 603 | 9 | 2 |
| | 2,806E-02 | | 480 | 518 | 27 | 8 |
| | 3,044E-02 | | 503 | 481 | 16 | 4 |
| | 4,456E-03 | 8,0E -02 | 1478 | 1165 | 221 | 21 |
| | 8,486E-03 | | 1167 | 1049 | 84 | 10 |
| | 1,248E-02 | | 837 | 965 | 90 | 15 |
| | 1,368E-02 | | 900 | 932 | 23 | 4 |
| | 1,928E-02 | | 878 | 843 | 25 | 4 |
| | 2,387E-02 | | 775 | 778 | 2 | 0 |

Tab.6.13. Wartości współczynnika podziału 2,4-ksylenolu **P** w micelach zbudowanych z dodecylosiarczanu sodu

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.39., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| 2,4- ksylenol | 8,768E-04 | 4,0E-02 | 1546 | 2209 | 469 | 43 |
| | 1,497E-03 | | 1219 | 2253 | 731 | 85 |
| | 2,651E-03 | | 2135 | 2331 | 139 | -9 |
| | 3,698E-03 | | 2556 | 2393 | 116 | 6 |
| | 4,368E-03 | | 2562 | 2430 | 93 | 5 |
| | 5,759E-03 | | 2558 | 2522 | 25 | 1 |
| | 6,626E-03 | | 2507 | 2579 | 51 | 3 |
| | 7,770E-03 | | 2660 | 2648 | 9 | 0 |
| | 9,518E-04 | 8,0E -02 | 1648 | 2671 | 723 | 62 |
| | 1,776E-03 | | 2010 | 2741 | 517 | 36 |
| | 2,497E-03 | | 3037 | 2936 | 71 | 3 |
| | 3,658E-03 | | 2476 | 2573 | 68 | 4 |
| | 4,161E-03 | | 3304 | 3251 | 37 | 2 |
| | 5,328E-03 | | 3472 | 3157 | 222 | 9 |
| | 6,335E-03 | | 3613 | 3421 | 136 | 5 |
| | 7,447E-03 | | 3538 | 3451 | 62 | 2 |

8. W przypadku równowag ekstrakcyjnych w obecności bromku heksadecylotrimetyloamonowego zauważono, że wartości liczbowe współczynnika podziału **P** maleją ze wzrostem stężenia fenolu i jego pochodnych w fazie wodnej. (rys. 6.10., 6.11. i 6.12.). Dla niskich stężeń fenolu i jego pochodnych w fazie wodnej obniżenie wartości współczynnika podziału zachodzi szybko. Dla wyższych stężeń spadek wartości **P** jest łagodny.

Ponadto zaobserwowano, że istnieje charakterystyczna wartość stężenia w fazie wodnej C_{RW} , powyżej której wartość współczynnika podziału w przybliżeniu nie zależy od wartości ogólnego stężenia surfaktantu C_{ST} . W układzie z fenolem (rys. 6.10.), C_{RW} wynosi 0,08 mol/dm³, dla p-krezolu (rys. 6.11.), $C_{RW} = 0,015$ mol/dm³, natomiast dla 2,4-ksylenolu (rys. 6.12.), $C_{RW} = 0,005$ mol/dm³.

Poniżej charakterystycznej wartości stężenia w fazie wodnej wartość współczynnika podziału **P**, w każdym z omawianych przypadków z CTAB jest większa dla niższych stężeń związku powierzchniowo-czynnego. Analogicznie jak w przypadku SDS-u największe wartości współczynnika otrzymano dla najbardziej hydrofobowego 2,4-ksylenolu. Zaprezentowany model matematyczny dobrze opisuje wartości doświadczalne.

W tabelach 6.14., 6.15., 6.16., zestawiono wartości liczbowe współczynników podziału P, wraz z odchyleniem standardowym oraz wartością błędu względnego dla układów z CTAB.

| Tab. 6.14. Wartości współczynnika podziału fenolu P w micelach zbudowanych z bromku heksadecylotrimetyloamonowego | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.39., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
| fenol | 0,1323 | 3,0E-03 | 333 | 323 | 7 | 3 |
| | 0,1046 | | 339 | 409 | 49 | 21 |
| | 0,0747 | | 638 | 572 | 46 | 10 |
| | 0,0505 | | 899 | 847 | 37 | 6 |
| | 0,0244 | | 1856 | 1753 | 73 | 6 |
| | 0,0142 | | 2855 | 3023 | 119 | 6 |
| | 0,1285 | 5,0E-03 | 336 | 325 | 7 | 3 |
| | 0,1005 | | 388 | 415 | 19 | 7 |
| | 0,0743 | | 574 | 559 | 10 | 3 |
| | 0,0524 | | 737 | 788 | 36 | 7 |
| | 0,0234 | | 1867 | 1720 | 104 | 8 |
| | 0,0132 | | 2663 | 2936 | 193 | 10 |
| | 0,1540 | 1,0E -02 | 287 | 291 | 2 | 1 |
| | 0,1233 | | 361 | 352 | 6 | 2 |
| | 0,0975 | | 430 | 434 | 3 | 1 |
| | 0,0725 | | 551 | 556 | 3 | 1 |
| | 0,0492 | | 756 | 772 | 11 | 2 |
| | 0,0238 | | 1492 | 1430 | 44 | 4 |
| | 0,0124 | | 1982 | 2113 | 93 | 7 |

Tab. 6.15. Wartości współczynnika podziału p-krezolu **P** w micelach zbudowanych z bromku heksadecylotrimetyloamonowego

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.39., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| p-krezol | 1,106E-03 | 3,0E-03 | 11752 | 7463 | 3033 | 36 |
| | 2,166E-03 | | 6827 | 6113 | 505 | 10 |
| | 4,212E-03 | | 4484 | 4645 | 113 | 4 |
| | 5,312E-03 | | 4040 | 4133 | 66 | 2 |
| | 9,652E-03 | | 2927 | 2903 | 17 | 1 |
| | 1,635E-02 | | 1801 | 2000 | 141 | 11 |
| | 2,232E-02 | | 1513 | 1525 | 8 | 1 |
| | 2,711E-02 | | 1385 | 1330 | 39 | 4 |
| | 3,220E-02 | | 1112 | 1119 | 5 | 1 |
| | 1,040E-03 | | 5,0E-03 | 8114 | 5722 | 1691 |
| | 2,055E-03 | 7040 | | 4964 | 1468 | 29 |
| | 4,166E-03 | 3998 | | 3963 | 25 | 1 |
| | 5,150E-03 | 3821 | | 3634 | 132 | 5 |
| | 9,451E-03 | 2718 | | 2681 | 26 | 1 |
| | 1,591E-02 | 1790 | | 1931 | 100 | 8 |
| | 2,193E-02 | 1550 | | 1529 | 15 | 1 |
| | 2,696E-02 | 1313 | | 1309 | 3 | 0 |
| | 3,202E-02 | 1145 | | 1140 | 3 | 0 |
| | 1,050E-03 | 1,0E-02 | | 5035 | 5256 | 157 |
| | 2,509E-03 | | 4207 | 4232 | 17 | 1 |
| | 4,126E-03 | | 3943 | 3836 | 76 | 3 |
| | 5,019E-03 | | 3974 | 3576 | 281 | 10 |
| | 9,332E-03 | | 2546 | 2643 | 69 | 4 |
| | 1,558E-02 | | 1941 | 1978 | 26 | 2 |
| | 2,176E-02 | | 1582 | 1571 | 8 | 1 |
| | 2,694E-02 | | 1341 | 1336 | 4 | 0 |
| | 3,197E-02 | | 1153 | 1156 | 2 | 0 |

Tab. 6.16. Wartości współczynnika podziału **P** 2,4-ksylenolu w micelach zbudowanych z bromku heksadecylotrimetyloamonowego

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymentalna, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.39., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|--|
| 2,4- ksylenol | 7,558E-03 | 3,0E-03 | 2817 | 2769 | 34 | 2 | |
| | 6,312E-03 | | 2870 | 3266 | 280 | 14 | |
| | 5,077E-03 | | 3723 | 3986 | 186 | 7 | |
| | 4,235E-03 | | 5007 | 4716 | 206 | 6 | |
| | 3,260E-03 | | 6140 | 6002 | 97 | 2 | |
| | 2,276E-03 | | 9535 | 8275 | 890 | 13 | |
| | 1,326E-03 | | 11411 | 11085 | 231 | 3 | |
| | 7,964E-04 | | 15104 | 18270 | 2239 | 21 | |
| | | | | | | | |
| | 7,700E-03 | 5,0E-03 | 2618 | 2603 | 10 | 1 | |
| | 6,298E-03 | | 2705 | 3030 | 230 | 12 | |
| | 5,042E-03 | | 3634 | 3678 | 31 | 1 | |
| | 4,197E-03 | | 4585 | 4303 | 199 | 6 | |
| | 3,420E-03 | | 5507 | 5101 | 287 | 7 | |
| | 2,276E-03 | | 7324 | 7014 | 219 | 4 | |
| | 1,305E-03 | | 9545 | 10065 | 368 | 5 | |
| | 8,103E-04 | | 12279 | 13769 | 1054 | 12 | |
| | | | | | | | |
| | 7,648E-03 | 1,0E-02 | 2845 | 2844 | 1 | 0 | |
| | 6,331E-03 | | 3423 | 3298 | 88 | 4 | |
| | 4,922E-03 | | 3809 | 3924 | 81 | 3 | |
| | 4,100E-03 | | 4220 | 4447 | 161 | 5 | |
| | 3,146E-03 | | 5010 | 5115 | 74 | 2 | |
| | 2,136E-03 | | 6683 | 6316 | 260 | 5 | |
| | 1,227E-03 | | 8577 | 7958 | 437 | 7 | |
| | 8,324E-04 | | 8725 | 8816 | 65 | 1 | |

9. W dalszej części pracy skoncentrowano się na obliczeniu wartości wskaźnika zwiększenia stężenia substancji ekstrahowanej po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej η .

Na rys. 6.13., 6.14., oraz 6.15. przedstawiono wartości wskaźnika zwiększenia stężenia fenolu, p-krezolu lub 2,4-ksylenolu po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla dodecylosiarczanu sodu. Współczynnik η został nazwany wskaźnikiem efektywności ekstrakcji micelarnej. W układzie z fenolem (rys. 6.13.), dla $C_{ST} = 4 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ wartość η początkowo nieznacznie rośnie do wartości 1,33, następnie maleje do stałej wartości 1,1. Dla dwukrotnie wyższego stężenia surfaktantu wartość współczynnika η maleje ze wzrostem stężenia fenolu w fazie wodnej. W tabeli 6.17. zestawiono wartości wskaźnika efektywności ekstrakcji

micelarnej wyznaczone na podstawie danych eksperymentalnych wraz z obliczonymi z równania 6.40.

| Tab.6.17. Wskaźnik zwiększenia stężenia fenolu η po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla dodecylosiarczanu sodu | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.40., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
| fenol | 0,0166 | 4,0E-02 | 1,18 | 1,04 | 0,10 | 11,5 |
| | 0,0299 | | 1,32 | 1,03 | 0,21 | 22,0 |
| | 0,0448 | | 1,33 | 1,02 | 0,22 | 23,3 |
| | 0,0680 | | 1,24 | 1,02 | 0,16 | 18,2 |
| | 0,0915 | | 1,10 | 1,01 | 0,06 | 8,0 |
| | 0,1135 | | 1,10 | 1,01 | 0,06 | 7,7 |
| | 0,1367 | | 1,09 | 1,01 | 0,05 | 7,0 |
| | 0,0118 | 8,0E -02 | 2,01 | 2,66 | 0,46 | 32,6 |
| | 0,0190 | | 2,50 | 2,49 | 0,01 | 0,3 |
| | 0,0298 | | 2,39 | 2,30 | 0,07 | 4,0 |
| | 0,0443 | | 2,15 | 2,10 | 0,03 | 2,3 |
| | 0,0624 | | 1,91 | 1,93 | 0,01 | 1,0 |
| | 0,0880 | | 1,78 | 1,76 | 0,02 | 1,2 |
| | 0,1167 | | 1,61 | 1,63 | 0,01 | 1,2 |

Dla układu z p-krezolem (rys. 6.14 oraz tab. 6.18.), wartość współczynnika η praktycznie nie zależy od stężenia p-krezolu w fazie wodnej i wynosi w przybliżeniu 1,5 dla $C_{ST} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ oraz 2,7 dla $C_{ST} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Tab.6.18. Wskaźnik zwiększenia stężenia p-krezolu η po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla dodecylosiarczanu sodu

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymentalna a, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.40., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|
| p-krezol | 4,320E-03 | 4,0E-02 | 1,46 | 1,56 | 0,07 | 6,8 |
| | 9,248E-03 | | 1,43 | 1,34 | 0,07 | 6,5 |
| | 1,127E-02 | | 1,59 | 1,58 | 0,00 | 0,3 |
| | 1,494E-02 | | 1,59 | 1,64 | 0,03 | 3,0 |
| | 1,722E-02 | | 1,80 | 1,77 | 0,02 | 1,5 |
| | 2,233E-02 | | 1,55 | 1,53 | 0,01 | 1,0 |
| | 2,806E-02 | | 1,43 | 1,47 | 0,03 | 3,2 |
| | 3,044E-02 | | 1,47 | 1,44 | 0,02 | 1,9 |
| | 4,456E-03 | 8,0E -02 | 3,37 | 2,81 | 0,39 | 16,4 |
| | 8,486E-03 | | 3,02 | 2,78 | 0,17 | 8,1 |
| | 1,248E-02 | | 2,46 | 2,75 | 0,20 | 11,6 |
| | 1,368E-02 | | 2,66 | 2,74 | 0,05 | 2,9 |
| | 1,928E-02 | | 2,79 | 2,69 | 0,07 | 3,6 |
| | 2,387E-02 | | 2,65 | 2,66 | 0,01 | 0,4 |

W obecności najbardziej hydrofobowego 2,4-ksylenolu dla niskiego stężenia SDS-u wartość współczynnika η (rys. 6.15., tab. 6.19.), nieznacznie rośnie i średnio wynosi 2,9. Dla wysokiego stężenia surfaktantu wartość η szybko rośnie do wartości 10,7 ze wzrostem stężenia 2,4-ksylenolu w fazie wodnej.

Tab.6.19. Wskaźnik zwiększenia stężenia 2,4-ksylenolu η po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla dodecylosiarczanu sodu

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.39., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| 2,4- ksylenol | 8,768E-04 | 4,0E-02 | 1,99 | 2,43 | 0,31 | 22,1 |
| | 1,497E-03 | | 1,80 | 2,52 | 0,51 | 40,1 |
| | 2,651E-03 | | 2,54 | 2,70 | 0,11 | 6,3 |
| | 3,698E-03 | | 3,01 | 2,86 | 0,11 | 5,1 |
| | 4,368E-03 | | 3,10 | 2,97 | 0,09 | 4,3 |
| | 5,759E-03 | | 3,32 | 3,27 | 0,03 | 1,3 |
| | 6,626E-03 | | 3,40 | 3,49 | 0,07 | 2,9 |
| | 7,770E-03 | | 3,84 | 3,81 | 0,01 | 0,5 |
| | 9,518E-04 | 8,0E -02 | 3,39 | 4,94 | 1,10 | 45,9 |
| | 1,776E-03 | | 4,03 | 5,24 | 0,86 | 30,0 |
| | 2,497E-03 | | 5,99 | 5,80 | 0,13 | 3,2 |
| | 3,658E-03 | | 5,16 | 5,36 | 0,14 | 3,8 |
| | 4,161E-03 | | 7,29 | 7,15 | 0,09 | 1,8 |
| | 5,328E-03 | | 8,45 | 7,48 | 0,68 | 11,4 |
| | 6,335E-03 | | 9,86 | 9,09 | 0,55 | 7,8 |
| | 7,447E-03 | | 10,73 | 10,29 | 0,32 | 4,2 |

Ponieważ współczynnik efektywności ekstrakcji micelarnej decyduje o przesunięciu linii równowagi składnika R, można stwierdzić, że największe przesunięcie linii równowagi powinno być obserwowane w przypadku 2,4-ksylenolu.

W układach z CTAB zależność współczynnika efektywności ekstrakcji micelarnej od stężenia fenoli w fazie wodnej jest wyraźna (rys. 6.16., 6.17., 6.18.). W każdym z przebadanych układów ekstrakcyjnych zaobserwowano największą wartość współczynnika η dla największego stężenia bromku heksadecylotrimetyloamonowego. Największe wartości zaobserwowano dla najbardziej hydrofobowego 2,4-ksylenolu. Wynika stąd, że przesunięcie linii równowagi ekstrakcyjnej będzie mieć miejsce w przypadku układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/CTAB.

W tab. 6.20., 6.21., oraz 6.22. zestawiono wartości współczynnika efektywności ekstrakcji micelarnej (zwiększenie stężenia związku ekstrahowanego R po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej) dla układów z CTAB.

| Tab. 6.20. Wskaźnik zwiększenia stężenia fenolu η po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla bromku heksadecylotrimetyloamonowego | | | | | | |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.40., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
| fenol | 0,1323 | 3,0E-03 | 1,09 | 1,08 | 0,01 | 1,0 |
| | 0,1046 | | 1,05 | 1,10 | 0,03 | 4,3 |
| | 0,0747 | | 1,24 | 1,13 | 0,07 | 8,5 |
| | 0,0505 | | 1,26 | 1,19 | 0,05 | 5,1 |
| | 0,0244 | | 1,50 | 1,38 | 0,08 | 8,0 |
| | 0,0142 | | 1,49 | 1,62 | 0,09 | 8,5 |
| | 0,1285 | 5,0E-03 | 1,13 | 1,12 | 0,01 | 1,5 |
| | 0,1005 | | 1,12 | 1,15 | 0,02 | 2,9 |
| | 0,0743 | | 1,22 | 1,20 | 0,02 | 1,8 |
| | 0,0524 | | 1,21 | 1,27 | 0,04 | 4,7 |
| | 0,0234 | | 1,74 | 1,53 | 0,15 | 12,2 |
| | 0,0132 | | 1,60 | 1,80 | 0,14 | 12,8 |
| | 0,1540 | 1,0E -02 | 1,26 | 1,28 | 0,01 | 1,2 |
| | 0,1233 | | 1,34 | 1,30 | 0,03 | 2,9 |
| | 0,0975 | | 1,32 | 1,33 | 0,01 | 1,1 |
| | 0,0725 | | 1,35 | 1,36 | 0,01 | 0,8 |
| | 0,0492 | | 1,41 | 1,44 | 0,02 | 1,9 |
| | 0,0238 | | 1,75 | 1,67 | 0,06 | 4,6 |
| | 0,0124 | | 1,64 | 1,7 | 0,1 | 4,9 |

| Tab. 6.21. Wskaźnik zwiększenia stężenia p-krezolu η po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla bromku heksadecylotrimetyloamonowego | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental- na, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.39., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
| p-krezol | 1,106E-03 | 3,0E-03 | 1,70 | 1,40 | 0,21 | 17,6 |
| | 2,166E-03 | | 1,44 | 1,38 | 0,04 | 4,2 |
| | 4,212E-03 | | 1,34 | 1,36 | 0,01 | 1,4 |
| | 5,312E-03 | | 1,33 | 1,34 | 0,01 | 1,0 |
| | 9,652E-03 | | 1,30 | 1,30 | 0,00 | 0,4 |
| | 1,635E-02 | | 1,20 | 1,25 | 0,04 | 4,4 |
| | 2,232E-02 | | 1,22 | 1,22 | 0,00 | 0,4 |
| | 2,711E-02 | | 1,22 | 1,20 | 0,02 | 2,1 |
| | 3,220E-02 | | 1,18 | 1,18 | 0,00 | 0,3 |
| | 1,040E-03 | | 5,0E-03 | 1,78 | 1,52 | 0,18 |
| | 2,055E-03 | 1,80 | | 1,51 | 0,20 | 16,0 |
| | 4,166E-03 | 1,49 | | 1,48 | 0,00 | 0,4 |
| | 5,150E-03 | 1,51 | | 1,47 | 0,03 | 2,5 |
| | 9,451E-03 | 1,44 | | 1,43 | 0,01 | 0,8 |
| | 1,591E-02 | 1,32 | | 1,38 | 0,04 | 4,3 |
| | 2,193E-02 | 1,35 | | 1,34 | 0,01 | 0,9 |
| | 2,696E-02 | 1,32 | | 1,32 | 0,00 | 0,2 |
| | 3,202E-02 | 1,30 | | 1,29 | 0,00 | 0,3 |
| | 1,050E-03 | 1,0E-02 | | 1,95 | 1,99 | 0,03 |
| | 2,509E-03 | | 1,96 | 1,97 | 0,00 | 0,3 |
| | 4,126E-03 | | 1,98 | 1,94 | 0,03 | 1,9 |
| | 5,019E-03 | | 2,09 | 1,92 | 0,11 | 7,7 |
| | 9,332E-03 | | 1,81 | 1,86 | 0,04 | 3,1 |
| | 1,558E-02 | | 1,75 | 1,78 | 0,02 | 1,8 |
| | 2,176E-02 | | 1,73 | 1,72 | 0,01 | 0,8 |
| | 2,694E-02 | | 1,68 | 1,67 | 0,01 | 0,4 |
| | 3,197E-02 | | 1,63 | 1,63 | 0,00 | 0,3 |

Tab. 6.22. Wskaźnik zwiększenia stężenia 2,4-ksylenolu η po stronie fazy wodnej w obecności fazy micelarnej dla bromku heksadecylotrimetyloamonowego

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymentalna $\ln a$, [-] | Wartość obliczona z zależności 6.40., [-] | Odchylenie standardowe, [-] | Błąd względny, [%] |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--|-----------------------------------|--------------------------|
| 2,4- ksylenol | 7,558E-03 | 3,0E-03 | 1,24 | 1,24 | 0,00 | 0,5 |
| | 6,312E-03 | | 1,23 | 1,28 | 0,04 | 4,1 |
| | 5,077E-03 | | 1,30 | 1,33 | 0,02 | 2,6 |
| | 4,235E-03 | | 1,43 | 1,39 | 0,03 | 2,7 |
| | 3,260E-03 | | 1,51 | 1,49 | 0,01 | 1,2 |
| | 2,276E-03 | | 1,83 | 1,66 | 0,12 | 9,0 |
| | 1,326E-03 | | 1,77 | 1,74 | 0,02 | 1,7 |
| | 7,964E-04 | | 1,98 | 2,26 | 0,20 | 14,1 |
| | 7,700E-03 | 5,0E-03 | 1,38 | 1,38 | 0,00 | 0,2 |
| | 6,298E-03 | | 1,35 | 1,42 | 0,05 | 4,8 |
| | 5,042E-03 | | 1,49 | 1,50 | 0,01 | 0,6 |
| | 4,197E-03 | | 1,63 | 1,57 | 0,04 | 3,5 |
| | 3,420E-03 | | 1,75 | 1,67 | 0,06 | 4,6 |
| | 2,276E-03 | | 1,94 | 1,88 | 0,04 | 2,9 |
| | 1,305E-03 | | 2,08 | 2,16 | 0,05 | 3,7 |
| | 8,103E-04 | | 2,35 | 2,56 | 0,15 | 8,7 |
| | 7,648E-03 | 1,0E-02 | 1,85 | 1,85 | 0,00 | 0,0 |
| | 6,331E-03 | | 2,00 | 1,95 | 0,04 | 2,9 |
| | 4,922E-03 | | 2,03 | 2,08 | 0,03 | 2,3 |
| | 4,100E-03 | | 2,08 | 2,17 | 0,06 | 4,2 |
| | 3,146E-03 | | 2,29 | 2,32 | 0,03 | 1,7 |
| | 2,136E-03 | | 2,61 | 2,50 | 0,08 | 4,5 |
| | 1,227E-03 | | 2,87 | 2,70 | 0,12 | 5,7 |
| | 8,324E-04 | | 2,81 | 2,83 | 0,02 | 0,8 |

10. Na podstawie obliczeń modelowych sporządzono wykresy linii równowag ekstrakcyjnych dla przykładowych układów. Obliczono wartości stężenia składnika ekstrahowanego w fazie organicznej z zależności 6.42.. Ponadto naniesiono na wykres punkty eksperymentalne.

Na rys. 6.19., 6.20. zamieszczono wartości eksperymentalnych oraz obliczeniowych stężeń równowagowych dla układów: toluen – 2,4-ksylenol – woda/SDS oraz toluen – 2,4-ksylenol – woda/CTAB. Ponadto w tab. 6.23., 6.24., zamieszczono wartości odchylenia standardowego oraz błędów względnych dla w/w układów ekstrakcyjnych.

W tab.6.23. przedstawiono wartości liczbowe C_{RO} oraz dane statystyczne dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/SDS. Zaobserwowano dużą zgodność obliczeń z wartościami eksperymentalnymi dla $C_{ST} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Dla $C_{ST} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ średni błąd względny jest większy.

Spośród trzech równowag ekstrakcyjnych z dodecylosiarczanem sodu, obliczenia teoretyczne dla układu z 2,4-ksylenolem są obarczone najmniejszym błędem.

| Tab.6.23. Wartości stężenia 2,4-ksylenolu w fazie organicznej C_{RO} w obecności fazy micelarnej dla dodecylosiarczanu sodu | | | | | | |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--|--|--------------------------|
| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymental na, [mol/dm ³] | Wartość obliczona z zależności 6.42., [mol/dm ³] | Odchylenie standardowe, [mol/dm ³] | Błąd względny, [%] |
| 2,4- ksylenol | 8,768E-04 | 4,0E-02 | 0,0139 | 0,0143 | 0,000 | 2,5 |
| | 1,497E-03 | | 0,0280 | 0,0228 | 0,004 | 18,4 |
| | 2,651E-03 | | 0,0621 | 0,0651 | 0,002 | 4,8 |
| | 3,698E-03 | | 0,1017 | 0,1183 | 0,012 | 16,3 |
| | 4,368E-03 | | 0,1311 | 0,1489 | 0,013 | 13,5 |
| | 5,759E-03 | | 0,2026 | 0,2173 | 0,010 | 7,3 |
| | 6,626E-03 | | 0,2541 | 0,2581 | 0,003 | 1,6 |
| | 7,770E-03 | | 0,3301 | 0,3447 | 0,010 | 4,4 |
| | 9,518E-04 | 8,0E -02 | 0,0154 | 0,0129 | 0,002 | 16,6 |
| | 1,776E-03 | | 0,0353 | 0,0306 | 0,003 | 13,4 |
| | 2,497E-03 | | 0,0570 | 0,0672 | 0,007 | 18,0 |
| | 3,658E-03 | | 0,1000 | 0,1045 | 0,003 | 4,5 |
| | 4,161E-03 | | 0,1217 | 0,1347 | 0,009 | 10,7 |
| | 5,328E-03 | | 0,1790 | 0,2199 | 0,029 | 22,9 |
| | 6,335E-03 | | 0,2362 | 0,2728 | 0,026 | 15,5 |
| | 7,447E-03 | | 0,3077 | 0,3360 | 0,020 | 9,2 |

Tab. 6.24. Wartości stężenia 2,4-ksylenolu w fazie organicznej C_{RO} w obecności fazy micelarnej dla bromku heksadecylotrimetyloamonowego

| | C_{RW} , [mol/dm ³] | C_{ST} , [mol/dm ³] | Wartość eksperymentalna, [mol/dm ³] | Wartość obliczona z zależności 6.42., [mol/dm ³] | Odchylenie standardowe, [mol/dm ³] | Błąd względny, [%] | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--|--|--------------------------|--|
| 2,4- ksylenol | 7,558E-03 | 3,0E-03 | 0,3153 | 0,3315 | 0,011 | 5,1 | |
| | 6,312E-03 | | 0,2349 | 0,2282 | 0,005 | 2,8 | |
| | 5,077E-03 | | 0,1659 | 0,1682 | 0,002 | 1,4 | |
| | 4,235E-03 | | 0,1250 | 0,1426 | 0,012 | 14,0 | |
| | 3,260E-03 | | 0,0841 | 0,0952 | 0,008 | 13,1 | |
| | 2,276E-03 | | 0,0499 | 0,0690 | 0,013 | 38,2 | |
| | 1,326E-03 | | 0,0238 | 0,0299 | 0,004 | 25,6 | |
| | 7,964E-04 | | 0,0123 | 0,0126 | 0,000 | 2,2 | |
| | | | | | | | |
| | 7,700E-03 | 5,0E-03 | 0,3252 | 0,3397 | 0,010 | 4,5 | |
| | 6,298E-03 | | 0,2340 | 0,2233 | 0,008 | 4,6 | |
| | 5,042E-03 | | 0,1641 | 0,1728 | 0,006 | 5,3 | |
| | 4,197E-03 | | 0,1233 | 0,1434 | 0,014 | 16,3 | |
| | 3,420E-03 | | 0,0904 | 0,1093 | 0,013 | 20,9 | |
| | 2,276E-03 | | 0,0499 | 0,0604 | 0,007 | 21,1 | |
| | 1,305E-03 | | 0,0233 | 0,0267 | 0,002 | 14,9 | |
| | 8,103E-04 | | 0,0126 | 0,0143 | 0,001 | 13,9 | |
| | | | | | | | |
| | 7,648E-03 | 1,0E-02 | 0,3216 | 0,3346 | 0,009 | 4,1 | |
| | 6,331E-03 | | 0,2360 | 0,2642 | 0,020 | 11,9 | |
| | 4,922E-03 | | 0,1580 | 0,1611 | 0,002 | 2,0 | |
| | 4,100E-03 | | 0,1190 | 0,1193 | 0,000 | 0,2 | |
| | 3,146E-03 | | 0,0798 | 0,0860 | 0,004 | 7,7 | |
| | 2,136E-03 | | 0,0456 | 0,0566 | 0,008 | 24,1 | |
| | 1,227E-03 | | 0,0215 | 0,0286 | 0,005 | 33,2 | |
| | 8,324E-04 | | 0,0130 | 0,0166 | 0,003 | 27,4 | |

W przypadku stężeń równowagowych w fazie organicznej dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/CTAB zaobserwowano najmniejsze błędy względne obliczeń modelowych. Wartości stężenia 2,4-ksylenolu w fazie organicznej, obliczone z modelu równowagowego są większe niż wyznaczone w eksperymentach.

7. WNIOSKI KOŃCOWE

Istotą przedłożonej pracy było określenie wpływu surfaktantów na równowagi ekstrakcyjne fenolu i jego pochodnych oraz opracowanie modelu równowagi międzyfazowej w wybranych układach ekstrakcyjnych.

Do zrealizowania celu wytypowano powszechnie stosowane surfaktanty: anionowy dodecylosiarczan sodu (SDS), kationowy bromek heksadecylotrimetyloamonowy (CTAB), kationowe bromki dialkilodimetyloamonowe oraz dwa surfaktanty niejonowe – Tween 20 i Tween 40. Doświadczalnie określono krytyczne stężenie micelarne dodecylosiarczanu sodu oraz bromku heksadecylotrimetyloamonowego oraz zbadano wpływ fenolu, p-krezolu oraz 2,4-ksylenolu na jego wartość liczbową.

Eksperymentalnie wyznaczono krzywe równowag ekstrakcyjnych w następujących układach:

- toluen – fenol – woda/surfaktant,
- toluen – p-krezol – woda/surfaktant,
- toluen – 2,4-ksylenol – woda/surfaktant,
- toluen – 1-naftol – woda/surfaktant.

Następnie opracowano model matematyczny równowagi międzyfazowej w układach ekstrakcyjnych zawierających wodny roztwór micelarny i rozpuszczalnik organiczny bazując na równaniach termodynamicznych układów micelarnych i klasycznej ekstrakcji typu ciecz – ciecz. Wyznaczono parametry występujące w modelu matematycznym oraz porównano wartości fizykochemiczne otrzymane doświadczalnie oraz z obliczeń modelowych.

1. Krytyczne stężenie micelarne wszystkich surfaktantów wyznaczono metodą tensjometryczną.

W przypadku SDS-u oraz CTAB zaobserwowano, że fenol i jego pochodne obniżają wartość napięcia powierzchniowego wodnych roztworów tych surfaktantów. Ponadto eksperymetalnie dowiedziono, że fenole obniżają wartość ich krytycznego stężenia micelarnego. Największy spadek wartości CMC zanotowano w przypadku najbardziej hydrofobowego 2,4-ksylenolu.

Jest to spowodowane gromadzeniem się na powierzchni międzyfazowej roztwór wodny – powietrze oprócz cząsteczek surfaktantu molekuł związku organicznego istniejącego w układzie. Cząsteczka 2,4-ksylenolu jest największa spośród badanych fenoli, zatem sumaryczna ilość molekuł surfaktantu potrzebnego do utworzenia monomolekularnej warstwy będzie najmniejsza.

W kolejnej fazie badań wyznaczono CMC wodnych roztworów trzech bromków dialkylodimetyloamonowych różniących się długością łańcucha alkilowego. Stwierdzono, że ze wzrostem długości łańcucha alkilowego nieznacznie rośnie ich napięcie powierzchniowe

w punkcie CMC. Ponadto zauważono, że przyrost łańcucha alkilowego powoduje obniżenie wartości CMC. Jest to zgodne z przyjętą zasadą, że CMC surfaktantów jonowych spada ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w obrębie tego samego szeregu homologicznego. Wartości liczbowe CMC niejonowych Tweenów zaczerpnięto z literatury.

2. Wpływ surfaktantów na równowagi ekstrakcyjne określono badając wartości stężeń równowagowych w fazie organicznej C_{RO} i w fazie wodnej złożonej z roztworu surfaktantu w postaci monomerycznej i micelarniej C_{RT} . Wyliczono wartości współczynnika podziału substancji ekstrahowanej pomiędzy fazę C_{RO} oraz C_{RT} .

Obecność micel w układzie ekstrakcyjnym w każdym z przebadanych przypadków powoduje wzrost stężenia równowagowego substancji ekstrahowanej w fazie wodnej C_{RT} . Skutkiem tego jest spadek współczynnika podziału m_T zdefiniowanego jako iloraz stężeń substancji

w fazie organicznej i wodnej. Spadek współczynnika podziału w przypadku surfaktantów jonowych jest największy dla układu toluen – 2,4-ksylenol – woda/SDS lub CTAB. Zatem zdolność do solubilizacji przez micelle jonowe rośnie ze wzrostem hydrofobowości związku ekstrahowanego. Czynnikiem decydującym o zdolności do solubilizacji są oddziaływania hydrofobowe pomiędzy pierścieniem aromatycznym fenolu i jego pochodnych a łańcuchami alifatycznymi w molekułach jonowego SDS lub CTAB. Ponadto zauważono, że wzrost stężenia SDS lub CTAB w układzie ekstrakcyjnym powoduje zawsze spadek współczynnika podziału.

Odmienne efekty zaobserwowano w przypadku bromków dialkylodimetyloamonowych. Jedynie w przypadku największego zastosowywanego stężenia surfaktantów spadek

wartości współczynnika podziału jest znaczny. Tylko w przypadku układów: toluen – p-krezol – woda/C₃₀H₆₄BrN oraz toluen – 2,4-ksylenol – woda/C₃₀H₆₄BrN zauważono charakterystyczne rozsuniecie linii równowagi. Świadczy to o tym, że zdolność do solubilizacji fenoli przez micelle zbudowane z bromków dialkilodimetyloamonowych jest niewielka.

W kolejnej fazie badań skoncentrowano się na wpływie niejonowych Tweenów na równowagi ekstrakcyjne wybranych układów. Zaobserwowano, że surfaktanty niejonowe podobnie jak jonowe przesuwają linie równowagi ekstrakcyjnej na korzyść fazy wodnej oraz że przesunięcie linii równowagi ekstrakcyjnej zależy od stężenia surfaktantu w układzie. Agregaty zbudowane z Tween-u 40 mają nieznacznie większą zdolność do solubilizacji badanych fenoli. Ponadto surfaktanty niejonowe mają mniejszą zdolność do solubilizacji fenoli niż surfaktanty jonowe (SDS oraz CTAB).

3. Model matematyczny stanów równowagi ekstrakcji micelarnej określono na podstawie termodynamiki układów micelarnych oraz klasycznej ekstrakcji. Wyznaczono współczynniki podziału „ γ ” w układzie rozpuszczalnikowym toluen – substancja ekstrahowana – woda. Dla uchwycenia proporcji pomiędzy ilością surfaktantu oraz składnika ekstrahowanego w micelach wprowadzono współczynnik „ γ ”. Ponadto obliczono wartość współczynnika podziału „ P ” składnika ekstrahowanego pomiędzy fazę micelarną i wodną oraz wprowadzono wskaźnik skuteczności ekstrakcji micelarnej „ η ”.

Zauważono, że współczynnik podziału „ γ ” (rów. 6.24) w układzie z fenolem nie zależy od stężenia fenolu w fazie wodnej C_{RW} . Natomiast w układzie z p-krezolem oraz 2,4-ksylenolem wartość współczynnika „ γ ” zależy od stężenia składnika w fazie wodnej.

Współczynnik „ γ ” jest równy ilości cząsteczek składnika ekstrahowanego przypadającego w miceli na jedną cząsteczkę surfaktantu. W tab. 7.1. zestawiono średnie eksperymentalne jego wartości liczbowe.

| Tab. 7.1. Średnie wartości eksperymentalne udziału molowego fenolu, p-krezolu, 2,4-ksylenolu w micelach | | | |
|---|-------|----------|--------------|
| γ | fenol | p-krezol | 2,4-ksylenol |
| SDS | 0,44 | 0,27 | 0,31 |
| CTAB | 1,35 | 0,99 | 0,46 |

Wynika stąd, że wszystkie fenole łatwiej wbudowują się do micel zbudowanych z bromku heksadecylotrimetyloamonowego niż do micel zbudowanych z dodecylosiarczanu sodu. Ponadto zauważono, że w każdym przypadku ilość cząsteczek fenolu przypadających na jedną cząsteczkę surfaktantu jest największa.

W tab. 7.2. przedstawiono średnie wartości eksperymentalne współczynnika podziału P . W każdym z omawianych przypadków wartość współczynnika podziału jest największa w przypadku 2,4-ksylenolu. Oznacza to, że współczynnik podziału rośnie ze wzrostem hydrofobowości związku ekstrahowanego. Ponadto zauważano, że zdolność do solubilizacji cząsteczek fenoli jest większa w przypadku bromku heksadecylotrimetyloamonowego.

Tab. 7.2. Średnie wartości eksperymentalne współczynnika podziału P fenolu, p-krezolu, 2,4-ksylenolu w micelach

| P | fenol | p-krezol | 2,4-ksylenol |
|------|-------|----------|--------------|
| SDS | 357 | 805 | 2552 |
| CTAB | 1018 | 3446 | 6171 |

W tab. 7.3. zestawiono średnie wartości współczynnika efektywności ekstrakcji micelarnej. Wynika stąd, że po wprowadzeniu do układu ekstrakcyjnego molekuł dodecylosiarczanu sodu spadek współczynnika podziału „ m ” substancji ekstrahowanej pomiędzy fazę organiczną a wodną jest największy.

Tab. 7.3. Średnie wartości współczynnika efektywności ekstrakcji micelarnej η fenolu, p-krezolu, 2,4-ksylenolu w micelach

| η | fenol | p-krezol | 2,4-ksylenol |
|--------|-------|----------|--------------|
| SDS | 1,62 | 2,09 | 4,87 |
| CTAB | 1,35 | 1,55 | 1,87 |

Ponadto potwierdza się wniosek, że spadek współczynnika podziału będzie obserwowany w przypadku najbardziej hydrofobowych fenoli. Na efektywność ekstrakcji wpływa liczba micel w układzie, która jest zależna od całkowitego stężenia surfaktantu. W przypadku dodecylosiarczanu sodu sumaryczna ilość surfaktantu w układzie ekstrakcyjnym była

około dziesięciokrotnie większa niż w przypadku układów z CTAB. Dlatego też, wartości współczynnika ekstrakcji micelarnej są większe.

Podsumowując można uznać, że po wprowadzeniu surfaktantów do układów ekstrakcyjnych fenoli z toluenem jako rozpuszczalnikiem organicznym obserwuje się zwiększenie równowagowego stężenia w fazie wodnej. To zjawisko może być wykorzystywane w procesach reekstrakcji fenoli z zanieczyszczeń półproduktów, produktów oraz surowców organicznych. Może to być szczególnie pomocne w oczyszczaniu ścieków organicznych, w których stężenie fenoli przekracza dopuszczalne normy.

8. SPIS OZNACZEŃ DO ROZDZIAŁU 6

- a_1, a_2, a_3 – stałe równania aproksymacyjnego (6.38),
 c_1, c_2, c_3 – stałe równania aproksymacyjnego (6.28),
 C_{RO} – stężenie składnika R w fazie organicznej, mol/dm³,
 C_{RT} – sumaryczne stężenie składnika R w fazie T, mol/dm³,
 C_{RW} – stężenie składnika R w fazie wodnej, mol/dm³,
 C_{SM} – iloraz ilości surfaktantu S, zawartego w fazie micelarnej, do objętości fazy wodnej (koncentracja micel), mol/dm³,
 C_{ST} – iloraz ilości surfaktantu S, zawartego w fazie T, do objętości fazy wodnej, mol/dm³,
 $C_{SW,m}$ – maksymalne stężenie monomeru surfaktantu S w fazie wodnej (krytyczne stężenie micelarne), mol/dm³,
 $C_{SW,m}^0$ – wartość $C_{SW,m}$ dla $C_{RW} = 0$, mol/dm³,
 C_{WW} – stężenie wody w fazie wodnej, mol/dm³,
 K_S – stała Setchenova, dm³/mol,
 m – współczynnik podziału składnika R pomiędzy fazę organiczną a wodną z równania (6.24),-,
 m_0, m_1 – stałe równania aproksymacyjnego (6.25),
 m_S – współczynnik podziału składnika R pomiędzy fazę organiczną a fazę T (równanie (6.31)),-,
 m_x – współczynnik podziału składnika R pomiędzy fazę organiczną a wodną z równania (6.6),-,
 P – współczynnik podziału składnika R pomiędzy fazę micelarną a wodną (równanie (6.8)),-,
 R – stała gazowa, J/(mol K),
 T – temperatura bezwzględna, K,
 X_{RM} – ułamek molowy składnika R w fazie micelarnej,-,
 X_{RO} – ułamek molowy składnika R w fazie organicznej,-,
 X_{RW} – ułamek molowy składnika R w fazie wodnej,-,
 X_{SM} – ułamek molowy surfaktantu S w fazie micelarnej,-,
 $X_{SW,m}$ – ułamek molowy surfaktantu w fazie wodnej, odpowiadający krytycznemu stężeniu micelarnemu,-,
 $X_{SW,m}^0$ – wartość $X_{SW,m}$ dla $X_{RW} = 0$,-,
 β – stopień dysocjacji surfaktantu zawartego w micelach,-,
 γ – stosunek molowy składnika R do surfaktantu S w fazie micelarnej,-,
 η – współczynnik efektywności ekstrakcji micelarnej w porównaniu z ekstrakcją bez surfaktantu, zdefiniowany równością (6.30),-,
 μ_{RM} – potencjał chemiczny składnika R w fazie micelarnej, J/mol,
 μ_{RM}^0 – standardowy potencjał chemiczny składnika R w fazie micelarnej, J/mol,
 μ_{RO} – potencjał chemiczny składnika R w fazie organicznej, J/mol,
 μ_{RO}^0 – standardowy potencjał chemiczny składnika R w fazie organicznej, J/mol

- μ_{RW} – potencjał chemiczny składnika R w fazie wodnej, J/mol,
 μ_{RW}^0 – standardowy potencjał chemiczny składnika R w fazie wodnej, J/mol,
 μ_{SM} – potencjał chemiczny surfaktantu S w fazie micelarnej, J/mol,
 μ_{SM}^0 – standardowy potencjał chemiczny surfaktantu S w fazie micelarnej, J/mol,
 μ_{SW} – potencjał chemiczny surfaktantu S w fazie wodnej, J/mol,
 μ_{SW}^0 – standardowy potencjał chemiczny surfaktantu S w fazie wodnej, nie zawierającej składnika R, J/mol,
 μ_{SW}^\oplus – standardowy potencjał chemiczny surfaktantu S w fazie wodnej, J/mol,
 ν – stopień dysocjacji surfaktantu rozpuszczonego w wodzie,-.

9. STOSOWANE SKRÓTY W ROZDZIALE 6

| | |
|------|--|
| CTAB | – bromek heksadecylotrimetyloamonowy, |
| SDS | – dodecylosiarczan sodu, |
| M | – faza micelarna, |
| O | – faza wodna, |
| R | – składnik ekstrahowany, |
| S | – surfaktant, |
| T | – faza wodna złożona z monomerów surfaktantu oraz micel, |
| W | – faza wodna. |

10. ZAŁĄCZNIKI

**Załączniki do pracy doktorskiej dostępne są w
Czytelni Biblioteki Głównej Politechniki Wrocławskiej
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
(budynek A1, pokój 307a)**