

Dr Elżbieta Grządka

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Wydział Chemii

Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów

Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3, 20 – 031 Lublin

**Właściwości adsorpcyjne i elektrokinetyczne oraz stabilność układów
sacharyd/surfaktant/tlenek metalu**

Załącznik 2a

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat

(w języku polskim)

Lublin, 2015

Spis treści

1. Dane personalne	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).	4
4 a) Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4 b) Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego	4
5. Omówienie celu naukowego w/w pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	7
5.1. Wstęp i cel naukowy prac objętych postępowaniem habilitacyjnym.....	7
5.2. Omówienie osiągniętych wyników wraz ze wskazaniem ich ewentualnego wykorzystania	11
5.2.1. Oddziaływania pomiędzy oligo- i polisacharydami, a substancjami powierzchniowo czynnymi w roztworach wodnych.....	11
5.2.2. Adsorpcja oligo- i polisacharydów na powierzchniach ciał stałych.....	18
5.2.2.1. Kinetyka adsorpcji oligo- i polisacharydów na powierzchniach ciał stałych pod nieobecność i w obecności surfaktantów	26
5.2.2.2. Mechanizm adsorpcji oligo- i polisacharydów na powierzchniach ciał stałych w obecności surfaktantów	28
5.2.3. Właściwości elektrokinetyczne układów sacharyd/tlenek metalu pod nieobecność i w obecności surfaktantów	37
5.2.3.1. Gęstość ładunku powierzchniowego	37
5.2.3.2. Potencjał dzeta.....	40
5.2.4. Stabilność układów sacharyd/tlenek metalu pod nieobecność i w obecności surfaktantów	43
5.3. Podsumowanie najważniejszych osiągnięć związanych z prezentowanym cyklem publikacji .	50
6. Inne osiągnięcia naukowo – badawcze	52
7. Spis pozostałych publikacji naukowych.....	54
7a. Publikacje przed doktoratem	54
7b. Publikacje po doktoracie	55
8. Podsumowanie dorobku naukowego	58
9. Literatura	58

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: **Elżbieta Grządka**
Data i miejsce urodzenia: 30.06.1978 r. Opatów
Miejsce zatrudnienia: Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
plac M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
Stanowisko: Adiunkt

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

– z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

04.06.2002 r. **Dyplom Magistra**
Specjalność: chemia podstawowa i stosowana
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie

27.06.2006 r. **Stopień naukowy Doktora nauk chemicznych w zakresie chemii**
Tytuł rozprawy doktorskiej: „Badanie wpływu rodzaju i siły jonowej elektrolitu na właściwości adsorpcyjne i elektrokinetyczne układu kwas poliakrylowy/tlenek metalu. Struktura zaadsorbowanych warstewek polimerowych”
Promotor: Prof. dr hab. Stanisław Chibowski
Wydział Chemii, UMCS w Lublinie
Rozprawa doktorska wyróżniona nagrodą PTChem

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

02.10.2006 r. – 30.09.2007 r. - **Specjalista**, Wydział Chemii UMCS w Lublinie
01.10.2007 r. – 30.09.2008 r. - **Asystent**, Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów,
Wydział Chemii UMCS w Lublinie
01.10.2008 r. – do chwili obecnej - **Adiunkt**, Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów,
Wydział Chemii UMCS w Lublinie

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).

4 a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany: **„Właściwości adsorpcyjne i elektrokinetyczne oraz stabilność układów sacharyd/surfaktant/tlenek metalu”**

4 b) Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Publikacje stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego zostały oznaczone symbolem „H” [H1-H12] i uszeregowane chronologicznie. Komentarz do tych publikacji przedstawiony w autoreferacie nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, ale stanowi podsumowanie najważniejszych osiągnięć naukowych będących podstawą przedstawionej rozprawy habilitacyjnej.

IF – Impact Factor publikacji naukowych według listy Journal Citation Reports, zgodnie z rokiem opublikowania.

Lp – Liczba punktów przyznawanych za publikację przez MNiSW w roku 2014.

[H1] E. Grządka, Competitive adsorption in the system: carboxymethylcellulose /surfactant/ electrolyte/ Al_2O_3 , Cellulose, 18 (2011) 291-308.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 100%.

IF₂₀₁₁=3,600 Lp=45

[H2] E. Grządka, Influence of surfactants on the structure of the adsorption layer in the system: carboxymethylcellulose/alumina, Materials Chemistry and Physics, 126 (2011) 488-493.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 100%.

IF₂₀₁₁=2,234 Lp=35

- [H3] E. Grządka, S. Chibowski, Adsorption and elektrokinetic properties of the system: carboxymethylcellulose/manganese oxide/surfactant, Cellulose, 19 (2012) 23-36.**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, współudziale w opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 90%.

IF₂₀₁₂=3,476 Lp=45

- [H4] E. Grządka, The adsorption layer in the system: carboxymethylcellulose /surfactants/NaCl/MnO₂, Journal of Surfactants and Detergents, 15 (2012) 513-521.**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 100%.

IF₂₀₁₂=1,515 Lp=25

- [H5] E. Grządka, Influence of surfactants on the adsorption and elektrokinetic properties of the system: guar gum/manganese dioxide, Cellulose, 20 (2013) 1313-1328.**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

IF₂₀₁₃=3,033 Lp=45

- [H6] E. Grządka, B. Mendrek, M. Wiśniewska, S. Chibowski, B. Trzebicka, Investigations of the properties of the manganese dioxide suspensions in the presence of guar gum and carboxymethylcellulose, Materials Chemistry and Physics, 144 (2014) 361-368.**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu większości doświadczeń, współudziale w opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, a także współudziale w napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 65%.

IF₂₀₁₄=2,259 Lp=35

- [H7] E. Grządka, Stability of manganese dioxide by guar gum in the absence or presence of surfactants, Cellulose, 21 (2014) 1641-1654.**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 100%.

IF₂₀₁₄=3,573 Lp=45

- [H8] E. Grządka, Interactions between kappa-carrageenan and some surfactants in the bulk solution and at the surface of alumina, Carbohydrate Polymers, 123 (2015) 1-7.**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 100%.

IF₂₀₁₄=4,074^a Lp=40

- [H9] E. Grządka, M. Wiśniewska, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, Adsorption, elektrokinetic and stabilizing properties of the system: guar gum/surfactant/alumina, Journal of Surfactants and Detergents, 18 (2015) 445-453.**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu większości doświadczeń, współudziale w opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, a także współudziale w napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 70%.

IF₂₀₁₄=1,685^a Lp=25

- [H10] E. Grządka, Study on the influence of surfactants on the adsorption and elektrokinetic properties of the system: cationic starch/alumina, Fluid Phase Equilibria, 401 (2015) 48-55.**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 100%.

IF₂₀₁₄=2,200^a Lp=30

- [H11] E. Grządka, Adsorption and electrokinetic properties in the system: β -cyclodextrin/alumina in the presence of ionic and non-ionic surfactants, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 481 (2015) 261-268.**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 100%.

IF₂₀₁₄=2,752^a Lp=25

[H12] E. Grządka, Factors influencing the stability of the system polysucrose/alumina, Colloid and Polymer Science, 293 (2015) 2845-2853.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje.

Mój udział procentowy szacuję na 100%.

IF₂₀₁₄=1,865^a Lp=30

^a Najnowszy dostępny IF.

Sumaryczny IF jednotematycznego cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej według listy JCR, zgodnie z rokiem opublikowania - **32,266**.

Sumaryczna liczba punktów cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej przyznawanych za publikację przez MNiSW w roku 2014 - **425**.

5. Omówienie celu naukowego w/w pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

5.1. Wstęp i cel naukowy prac objętych postępowaniem habilitacyjnym

Gdyby przyszło mi odpowiedzieć na pytanie, który aspekt pracy naukowej jest dla mnie najciekawszy, bez wahania odpowiedziałabym, że jest to wyzwanie, rozumiane jako próba wyrwania naturze sekretów dotyczących jej struktury oraz mechanizmów oddziaływań występujących pomiędzy budującymi ją substancjami. Jednak natura niechętnie zdradza swoje sekrety, a uzyskanie szczegółowych i wyczerpujących odpowiedzi nawet na proste pytania często wymaga wiele trudu i zaangażowania licznych technik pomiarowych. Pomimo tego, naukowcy na całym świecie podejmują się pracy nad trudnymi zagadnieniami odsłaniając krok po kroku kolejne puzzle budujące mozaikę szukanych odpowiedzi. Życie w zglobalizowanym świecie, w którym przemysł nastawiony jest na zwiększanie efektywności procesów przy jednoczesnej minimalizacji czasu ich trwania oraz kosztów, również wymusza podejmowanie naukowego wyścigu, którego zwieńczeniem są procesy lub produkty wysoce wydajne, atrakcyjne cenowo oraz posiadające duże znaczenie aplikacyjne.

Układy zawierające oligo- i polisacharydy, nazywane na potrzeby niniejszej pracy ogólnie sacharydami, oraz związki powierzchniowo czynne są powszechnie wykorzystywane w wielu procesach przemysłowych np. w produkcji detergentów, kosmetyków, farmaceutyków, żywności, farb, a także w przetwarzaniu minerałów oraz wydobywaniu ropy naftowej [1-6]. Zadaniem tych mieszanin jest zapewnienie stabilności koloidalnej, zwiększenie lepkości i rozpuszczalności, ułatwienie rozdzielania faz oraz tworzenie żeli i emulsji [7-11]. Szczególną uwagę należy zwrócić na badanie oddziaływań pomiędzy surfaktantami i oligosacharydami, ponieważ układy te mają priorytetowe znaczenie w podawaniu i transporcie leków, przede wszystkim ze względu na fakt, że środki powierzchniowo czynne mogą stanowić analogię błon komórkowych [12]. Jednakże, o ile właściwości omawianych mieszanin w roztworach wodnych są stosunkowo dobrze scharakteryzowane, o tyle informacje dotyczące zachowania się niniejszych układów na granicy faz ciało stałe/roztwór są lakoniczne i niepełne. Fakt ten zadziwia głównie ze względu na to, że proces adsorpcji polisacharydów na powierzchniach ciał stałych ma ogromny potencjał aplikacyjny i także znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu takich jak utylizacja ścieków, flotacja, przemysł farbiarski, czy też produkcja papieru [13-15], gdzie oprócz polimerów używane są wysokozdyspergowane ciała stałe. Co ciekawe, dodatek surfaktantu do suspensji sacharyd/ciało stałe umożliwia sterowanie procesem adsorpcji, zwykle zwiększa jego efektywność, a także pomaga w uzyskaniu w układzie pożądaných właściwości takich jak np. stabilność, czy flokulacja [16-20]. Niemniej jednak opis układu zawierającego sacharyd, surfaktant oraz ciało stałe stanowi niemały problem badawczy. Wynika to z faktu, że procesy zachodzące w omawianym układzie są zależne od bardzo wielu czynników związanych nie tylko z budową i charakterem chemicznym substancji budujących układ, ale także ich stężeniem oraz właściwościami roztworu takimi jak: pH, rodzaj elektrolitu podstawowego oraz wartość jego siły jonowej. Biorąc pod uwagę powyższe fakty priorytetowego znaczenia nabierają badania pozwalające szczegółowo scharakteryzować właściwości adsorpcyjne, elektrokinetyczne oraz stabilność tych skomplikowanych układów, a co za tym idzie umożliwić ich praktyczne wykorzystanie.

W omawianym cyklu prac używanymi adsorbatami były oligo- i polisacharydy o różnym charakterze chemicznym: anionowe karboksymetyloceluloza (CMC)^a i karagen (Carr), niejonowe guma guar (GG), polisacharoza (PS) i beta-cyklodekstryna (β -CD) oraz polisacharyd kationowy skrobia kationowa (CS). Największymi zaletami badanych związków

^a W celu uniknięcia nieporozumień w omawianym cyklu publikacji skrót „CMC” oznacza karboksymetylocelulozę, natomiast skrót „cmc” odnosi się do krytycznego stężenia micelizacji.

są ich dostępność, nietoksyczność, biodegradowalność i stosunkowo niska cena. Znajduję one zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu: przetwórstwie minerałów, uzdatnianiu wody, produkcji leków, żywności, kosmetyków, tekstyliów i farb [21-27], gdzie pełnią funkcje stabilizatorów, flokulantów, emulgatorów, zagęstników i spoiw układów koloidalnych [28,29]. Jeśli chodzi o spektrum zastosowań, na szczególne wyróżnienie zasługuje β -cyklodekstryna. To związek cykliczny, którego kształt przypomina dwustronnie ścięty stożek o pustym wnętrzu. Zewnętrzna część stożka jest hydrofilowa, natomiast wnętrze posiada charakter hydrofobowy. Ze względu na ten fakt wiele cząsteczek o odpowiedniej wielkości, kształcie i polaryzacji jest zdolnych do wnikania w niepolarne wgłębienie cyklodekstryny [30,31]. Molekuły związków powierzchniowo czynnych są idealnymi związkami pełniącymi funkcje „gościa” w kompleksach inkluzyjnych, w których cząsteczka cyklodekstryny pełni funkcje „gospodarza”[32].

Jako surfaktanty wybrano trzy modelowe związki powierzchniowo czynne różniące się charakterem chemicznym: anionowy dodecylosiarczan sodu (SDS), kationowy bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB) oraz dwa surfaktanty niejonowe z rodziny Tritonów: Triton X-100 (TX-100) i Triton X-405 (TX-405). Wszystkie przedstawione surfaktanty posiadają istotne znaczenie praktyczne, a co więcej umożliwiają przeprowadzenie pełnej analizy wpływu surfaktantów o odmiennym charakterze chemicznym na badane właściwości. SDS używany jest w produktach gospodarstwa domowego, takich jak szampony, pasty do zębów i pianki do golenia [33]. Stosowany jako kationowy związek powierzchniowo czynny CTAB dostarcza roztworu buforowego do ekstrakcji DNA oraz używany jest w syntezie nanocząstek i w produkcji odżywek do włosów [34,35]. Tritonów będących t-oktylofenoksy-polietykolanami używa się między innymi do stabilizacji procesów biochemicznych i technologicznych [36].

Używanymi adsorbentami były tlenek glinu (γ - Al_2O_3) i manganu (IV) (MnO_2). Związki te są chemicznie obojętne, praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, stabilne w szerokim zakresie pH, a co najważniejsze posiadają dobrze zdefiniowaną granicę faz ciało stałe/roztwór oraz stosunkowo wąski rozkład porów [37]. Tlenek glinu wytwarzany jest w procesie Bayera z boksytu. Najistotniejszymi jego zastosowaniami jest wytwarzanie aluminium, produkcja materiałów ściernych, chemirezystorów oraz produktów ogniotrwałych [38,39]. Związek ten jest bardzo często pełni funkcje adsorbentu i katalizatora [40]. Dwutlenek manganu występuje w przyrodzie jako minerał piroluzyt. MnO_2 stosowany jest do produkcji zapalek, w przemyśle szklarskim do odbarwiania szkła oraz jako depolaryzator w ogniach galwanicznych [41].

Ze względu na fakt, że literatura naukowa przedstawia jedynie marginalne dane dotyczące oddziaływań pomiędzy oligo- i polisacharydami, a substancjami powierzchniowo czynnymi na powierzchniach tlenków metali głównym celem niniejszego cyklu publikacji było zbadanie wpływu wybranych substancji powierzchniowo czynnych (anionowych, kationowych i niejonowych) lub ich mieszaniny na właściwości adsorpcyjne, elektrokinetyczne oraz stabilność układów sacharyd/tlenku metalu. Biorąc pod uwagę, fakt, że wyżej wymienione właściwości silnie zależą od rodzaju elektrolitu, jego siły jonowej oraz pH roztworu zbadano także wpływ tych czynników na parametry analizowanych układów. Zastosowane techniki badawcze pozwoliły zarówno na uzyskanie informacji o oddziaływaniach sacharyd/surfaktant w roztworze (napiecie powierzchniowe, pomiary lepkościowe), jak i na powierzchni adsorbentu (wielkość adsorpcji sacharydu, wielkość adsorpcji surfaktantu) oraz na oszacowanie struktury warstwy adsorpcyjnej (grubość warstwy adsorpcyjnej mierzona metodą wiskozymetryczną, gęstość ładunku powierzchniowego i potencjał dzeta). Ta innowacyjna kompilacja metod analitycznych umożliwiła szczegółową analizę układów sacharyd/surfaktant/tlenek metalu. Zaprezentowane badania posiadają bardzo duży potencjał aplikacyjny w wielu dziedzinach przemysłu związanych z przeróbką kopalin, produkcją papieru, przemysłem kosmetycznym, farmaceutycznym, farbiarskim, spożywczym oraz oczyszczaniem ścieków [42-44], gdzie z powodzeniem stosowane są podobne układy. Co więcej, zdolność makrocząsteczek o właściwościach chelatujących do modyfikacji powierzchni tlenków metali stwarza nowe możliwości w dziedzinie materiałów funkcjonalnych, zwłaszcza takich jak nowe adsorbenty, katalizatory oraz systemy podawania leków [45].

Szczegółowe cele prac objętych postępowaniem habilitacyjnym to:

- określenie wpływu surfaktantów na kinetykę adsorpcji wybranych oligo- i polisacharydów w następujących układach pomiarowych: CMC/ Al_2O_3 [H1], CMC/ MnO_2 [H3], GG/ MnO_2 [H5], GG/ Al_2O_3 [H9] oraz CS/ Al_2O_3 [H10];
- scharakteryzowanie wpływu obecności surfaktantów o różnym charakterze chemicznym i ich mieszanin na wielkość adsorpcji wybranych sacharydów CMC [H1-H4, H6], GG [H5-H7, H9], Carr [H8], CS [H10], β -CD [H11], PS [H12] na powierzchniach Al_2O_3 [H1, H2, H8-H12] i MnO_2 [H3-H7];

- oszacowanie wpływu surfaktantów na strukturę i grubość warstwy adsorpcyjnej sacharyd/tlenek metalu [H2, H4, H7, H9-H11];
- wyznaczenie wpływu obecności sacharydów na wielkość adsorpcji surfaktantów na powierzchniach tlenków metali [H5, H8, H10];
- ustalenie wpływu pH roztworu na wielkość adsorpcji sacharydów na powierzchniach tlenków metali [H1, H4, H6, H9, H12];
- określenie wpływu rodzaju elektrolitu na wielkość adsorpcji sacharydów na powierzchniach tlenków metali [H1, H3, H5];
- oszacowanie wpływu siły jonowej elektrolitu na wielkość adsorpcji sacharydów na powierzchniach tlenków metali [H1, H6, H12];
- scharakteryzowanie procesu tworzenia się kompleksów sacharyd/surfaktant w wodnych roztworach elektrolitów [H8, H10, H11];
- wyznaczenie wpływu obecności sacharydów i surfaktantów na gęstość ładunku powierzchniowego Al_2O_3 [H1, H2, H8-H12] i MnO_2 [H3-H7];
- ustalenie wpływu obecności sacharydów i surfaktantów na potencjał dzeta Al_2O_3 [H2, H8-H12] i MnO_2 [H3-H7];
- scharakteryzowanie właściwości stabilizacyjno-flokulacyjnych układów: sacharyd/surfaktant/tlenek metalu [H6, H7, H9, H12].

5.2. Omówienie osiągniętych wyników wraz ze wskazaniem ich ewentualnego wykorzystania

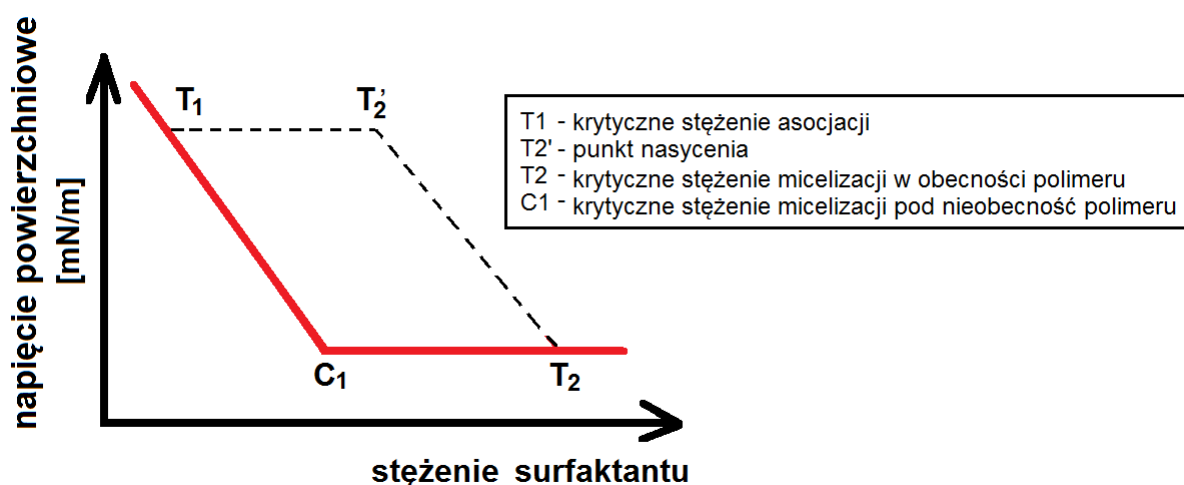
5.2.1. Oddziaływania pomiędzy oligo- i polisacharydami, a substancjami powierzchniowo czynnymi w roztworach wodnych

Sacharydy i surfaktanty mogą ze sobą oddziaływać, co często prowadzi do powstawania kompleksów o specyficznej strukturze i właściwościach [46,47]. Układy zawierające w swoim składzie wyżej wymienione substancje posiadają unikalne cechy, całkowicie różne od budujących je składników. Jak wiadomo, jedną z najistotniejszych właściwości związków powierzchniowo czynnych jest ich zdolność do zmniejszenia napięcia międzyfazowego pomiędzy roztworem wodnym, a drugą fazą. Pod nieobecność polimeru molekule związku powierzchniowo czynnego w stężeniu wyższym niż krytyczne stężenie micelizacji (cmc)

ulegają agregacji w roztworach wodnych tworząc sferyczne, globularne lub prętopodobne micelle, a także dwuwarstwowe układy zbudowane ze sferycznych pęcherzyków [48]. Typ utworzonej miceli zależy od charakteru „głowy” substancji powierzchniowo czynnej (jonowa, niejonowa, dwubiegunowa) oraz od charakteru „ogona” (węglowodór lub fluorowęglowodór, rozgałęziony, nienasycony lub aromatyczny). Jednakże, dodatek polimeru do roztworu surfaktantu powoduje wcześniejszą agregację związków powierzchniowo czynnych w stężeniu niższym od krytycznego stężenia micelizacji [49]. Stężenie to nazywane jest krytycznym stężeniem agregacji (cac, T1). Przy takim stężeniu rozpoczyna się powstawanie agregatów polimer-surfaktant. W zależności od struktury cząsteczkowej polimeru i związku powierzchniowo czynnego oraz od natury sił występujących pomiędzy nimi wyróżnia się różne typy oddziaływań polimer-surfaktant [48]. Głównymi siłami odpowiedzialnymi za oddziaływania pomiędzy polimerem i związkiem powierzchniowo czynnym są oddziaływania elektrostatyczne, dipol-dipol, hydrofobowe, a nawet wiązania wodorowe pomiędzy makrocząsteczkami sacharydów i surfaktantami. Bao i współpracownicy [50] sformułowali ogólną zasadę dotyczącą sił występujących pomiędzy polimerami i surfaktantami w roztworach elektrolitów, według której jeśli w omawianych układach występują oddziaływania jonowe to są one silniejsze od oddziaływań hydrofobowych, które z kolei przewyższają mocą oddziaływania jon-dipol. Wśród czynników wpływających na te procesy od strony związku powierzchniowo czynnego należy uwzględnić: strukturę części hydrofobowej i hydrofilowej surfaktantu oraz jego stężenie [51-53], natomiast od strony polimeru są to: charakter chemiczny, gęstość ładunku, hydrofobowość [54], jak również konformacja i elastyczność łańcucha polimerowego [55,56]. Rozpuszczalnik także może odgrywać istotną rolę, ponieważ jest w stanie wpływać na stopień dysocjacji grup zdolnych do jonizacji [57].

Istnieje wiele metod stosowanych w badaniu oddziaływań pomiędzy poli- i oligosacharydami oraz surfaktantami w roztworze. Najważniejszymi z nich są: napięcie powierzchniowe, wiskozymetria, kalorymetria, magnetyczny rezonans jądrowy, konduktometria, UV-VIS, fluorescencja i fosforescencja, potencjometria, pomiar ciśnienia par, pomiar prędkości dźwięku, woltamperometria cykliczna oraz elektrody selektywne na dany surfaktant [58-69]. Z pomiarów napięcia powierzchniowego wiadomo, że dodatek jonowego związku powierzchniowo czynnego do układu zawierającego przeciwnie naładowany jonowy sacharyd powoduje silne oddziaływania między tymi substancjami znacznie poniżej wartości krytycznego stężenia micelizacji (cmc) surfaktantu (Rys. 1), co jest

efektem ekranowania sił odpychania między jonowymi fragmentami substancji powierzchniowo czynnych przez polimer.



Rys. 1. Schemat zależności napięcia powierzchniowego od stężenia surfaktantu pod nieobecność polimeru (linia ciągła) oraz w obecności polimeru (linia przerywana).

Powyższa zależność napięcia powierzchniowego od stężenia surfaktantu w obecności polimeru pozwala na wyznaczenie kilku charakterystycznych punktów przejścia [49]. Są to punkty: T1, T2 i T2'. T1 jest to wspomniane wcześniej krytyczne stężenie asocjacji (cac), określające rozpoczęcie oddziaływań pomiędzy związkiem powierzchniowo czynnym i polimerem. Punkt T2 interpretowany jest jako stężenie, powyżej którego dalszy dodatek surfaktantu prowadzi do powstania regularnych micel surfaktantu w roztworze i nazywany jest pozornym krytycznym stężeniem micelizacji lub stężeniem micelizacji surfaktantu w obecności polimeru (T2, cmc_e , cmc^*). Między punktami cac i cmc_e polimery i surfaktanty mogą tworzyć nową fazę nazywaną „koacerwat” [70], w której agregaty mogą rosnąć na zasadzie samoasocjacji. Punkt T2' odnosi się do stężenia, przy którym następuje wysycenie łańcucha polimerowego surfaktantem. Należy jednak zaznaczyć, że dla układów zawierających przeciwnie naładowany surfaktant i polielektrolit, silne oddziaływanie elektrostatyczne może spowodować kooperacyjne wiązanie molekuł surfaktantu do polielektrolitu nawet przy stężeniach poniżej punktu cac [71]. Ponadto, według Lange [72] napięcie powierzchniowe układu polimer-surfaktant może być niższe od napięcia powierzchniowego czystego roztworu surfaktantu, co oznacza, że polimer lub kompleks polimer-surfaktant są aktywne powierzchniowo. Należy także wspomnieć, że w układach zawierających polielektrolit i związek powierzchniowo czynny o przeciwnych ładunkach,

zależność napięcia powierzchniowego od stężenia surfaktantu może wykazywać więcej niż trzy powyższe punkty przejścia [73].

W omawianym cyklu prac badano oddziaływania pomiędzy wybranymi surfaktantami (SDS, CTAB, TX-100 i TX-405), a sacharydami: CMC [H2, H3], Carr [H8], CS [H10] i β -CD [H11] w wodnych roztworach elektrolitu za pomocą wspomnianej wyżej metody pomiaru napięcia powierzchniowego [H8, H10, H11] oraz metodą wiskozymetryczną [H2, H3]. Obydwie z powyższych metod są bardzo wrażliwe na występowanie oddziaływań pomiędzy substancjami powierzchniowo czynnymi, a sacharydami [74]. Pomimo faktu, istnienia obszernych danych literaturowych dotyczących oddziaływań oligo- i polisacharydów z substancjami powierzchniowo czynnymi zdecydowano się na przeprowadzenie analizy oddziaływań pomiędzy wyżej wymienionymi substancjami w roztworach w warunkach dokładnie odpowiadającym, warunkom w których przeprowadzane były pomiary adsorpcyjne, elektrokinetyczne oraz pomiary stabilności suspensji. Umożliwiło to wiarygodną analizę porównawczą oddziaływań sacharyd/surfaktant w roztworze oraz na powierzchni ciała stałego. Pierwszym wnioskiem z otrzymanych wyników napięcia powierzchniowego względem stężenia surfaktantu jest to, że otrzymane wartości cmc badanych surfaktantów są zgodne z danymi literaturowymi [75-78]. Dowiedziono, także, że w układach sacharyd/surfaktant moc oddziaływań może być diametralnie różna [H2, H3, H8, H10, H11].

Bardzo mocne oddziaływania polimer – surfaktant występują w układach zawierających sacharydy i substancje powierzchniowo czynne o przeciwnych ładunkach, a więc pary SDS-CS i Carr-CTAB [H8, H10]. Obecność sacharydów w badanych układach powoduje spadek wartości napięcia powierzchniowego substancji powierzchniowo czynnych. CS i Carr nie są aktywne powierzchniowo, ale w mieszaninie z substancjami czynnymi powierzchniowo wykazują efekt synergetyczny, powodując spadek napięcia powierzchniowego. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest zarówno efekt stabilizujący wywierany przez micelle, który zmniejsza odpychanie elektrostatyczne między naładowanymi grupami surfaktantu, jak również obecności polielektrolitu spełniającego funkcję wielowartościowego przeciwjonu która powoduje, że w układzie nie dochodzi do spadku entropii. Wiadomo również, że substancje powierzchniowo czynne i przeciwnie naładowane polielektrolity wykazują silne współdziałanie asocjacyjne regulowane przede wszystkim przyciąganiem elektrostatycznym pomiędzy zjonizowanymi grupami polimeru i surfaktantu, co prowadzi do zubożenia ładunku. Innym mechanizmem oddziaływań polimer-surfaktant są oddziaływania hydrofobowe między łańcuchami alkilowymi surfaktantu, a szkieletem polimeru. Konsekwencją omówionych oddziaływań jest powstawanie agregatów przypominających

micelle wzdłuż łańcucha jonowego polimeru przy stężeniu odpowiadającym krytycznemu stężeniu asocjacji (cac). Właściwości polarne i hydrofilowe polielektrolitu są wówczas przynajmniej częściowo redukowane, a właściwości roztworu zmieniają się gwałtownie po osiągnięciu wystarczającego stopnia zubożenia. Z drugiej strony oddziaływania hydrofobowe powodują rekonformacje łańcucha polielektrolitu [57]. W układzie SDS/CS [H10] punkt T1 odnoszący się do krytycznego stężenia asocjacji nie został wykryty. Fakt ten potwierdza, że oddziaływanie pomiędzy skrobią kationową i SDS może rozpoczynać się zaraz po dodaniu polimeru do roztworu surfaktantu [79,80]. W przypadku układu CTAB/Carr [H8] punkt cac wynosi około $0,00005 \text{ mol dm}^{-3}$, co oznacza, że polimer i surfaktant oddziałują nawet wtedy, gdy stężenie związku powierzchniowo czynnego jest bardzo niewielkie. Ponadto, w układzie SDS/CS punkt T2', odpowiadający wysyceniu łańcucha polimerowego surfaktantem także nie jest widoczny. Oznacza to, że w badanym stężeniu surfaktantu, proces micelizacji jest korzystniejszy energetycznie od kompleksowania pomiędzy polimerem, a surfaktantem i nasycenie nie zostaje osiągnięte [H10]. Analogiczne wyniki otrzymali Wangsakan i współpracownicy [79], którzy badali oddziaływania między maltodekstryną i surfaktantami o różnych charakterach chemicznych. W przypadku układu CTAB/Carr [H8] punkt T2' jest widoczny i wynosi $0,00015 \text{ mol dm}^{-3}$. Inną interesującą obserwacją w tym układzie jest to, że wartość cac nie zmienia się wraz ze zmianą stężenia Carr [H8]. Fakt ten jest zgodny z wynikami uzyskanymi przez Vinceković i Tomašić [51,81] którzy także zauważyli, że wpływ stężenia karagenu na wartości punktów cac i cmc jest bardzo niewielki. Jednakże, wyniki otrzymane przez Bao i Yin [50,82] udowadniają istnienie wpływu stężenia Carr na wartość cac. Wspomniani autorzy interpretowali to zjawisko tym, że wzrost stężenia karagenu wymaga większych ilości molekuł surfaktantu zaadsorbowanych wzdłuż łańcucha polimeru w celu wytworzenia miceli indukowanych.

Silne oddziaływanie pomiędzy sacharydami i surfaktantami zaobserwowano również w układach zawierających β -CD, nie posiadającą samodzielnej aktywności powierzchniowej [H11]. Oligosacharyd ten ma możliwość tworzenia kompleksów inkluzyjnych z wieloma molekułami o odpowiedniej wielkości, kształcie i polarności, na przykład z substancjami powierzchniowo czynnymi. Jak wspomniano wcześniej, pewne informacje o oddziaływaniach pomiędzy β -CD i surfaktantami w roztworze można znaleźć w literaturze [83-92], niemniej jednak w celu zachowania identycznych warunków (stężenie substratów, rodzaj elektrolitu podstawowego, siła jonowa, pH) jak w pomiarach adsorpcyjnych i elektrokinetycznych zdecydowano się na przeprowadzenie niniejszych badań. Obecność β -CD silnie wpływa

na wartości napięcia powierzchniowego badanych surfaktantów (CTAB, SDS, TX-100, TX-405). W obecności β -CD pozorne krytyczne stężenie micelizacji (T_2) jest przesunięte w kierunku wyższych stężeń CTAB, co oznacza, że aktywność powierzchniowa CTAB maleje, w związku z tym, że molekuły surfaktantu lokowane są we wnękach β -CD [83]. Z danych literaturowych wynika, że w czasie tworzenia się kompleksu CTAB/ β -CD o stechiometrii 1:1, we wnętrzu β -CD może pomieścić się od ośmiu do dziesięciu grup $-\text{CH}_2$, co oznacza, że od sześciu do ośmiu grup $-\text{CH}_2$ z molekuły CTAB znajduje się na zewnątrz β -CD [84]. Jednakże, powstawanie kompleksów β -CD/CTAB o stechiometrii 2:1 jest także możliwe [85-87]. Według Gharibi [86] podczas tworzenia kompleksów o stechiometrii 1:1 makrocząsteczka cyklodekstryny, zajmuje tę pozycję w łańcuchu węglowodorowym, która zapewnia minimalne oddziaływanie, natomiast powstawanie kompleksu o stechiometrii 2:1 polega na umieszczeniu drugiej cząsteczki cyklodekstryny połączonej końcami z pierwszą cząsteczką CD, co powoduje że kompleksy typu 2:1 są mniej stabilne niż 1:1. Udowodniono, że TX-100 również silnie oddziałuje z β -CD [H11]. Wiadomo, że surfaktant ten jest zdolny do tworzenia kompleksów inkluzyjnych z β -CD zarówno o stechiometrii 1:1 [88-90], jak i 2:1 [71]. Co więcej, wyniki uzyskane przez Buschmann [91] oraz He [92] potwierdziły współistnienie dwóch wymienionych powyżej rodzajów kompleksów. Według danych otrzymanych przez Smitha [93] grupa fenylowa oraz część łańcucha węglowodorowego (*c*- CH_3 i *b*- CH_2) znajdują się wewnątrz wnęki CD, podczas gdy dane uzyskane przez Saito [83] i He [92] wskazują, że cała część hydrofobowa Tritonu X-100 jest umieszczona wewnątrz wnęki β -CD. Jak wiadomo, kompleksowanie ligandów do cyklodekstryny polega zwykle na umieszczeniu hydrofobowej części ligandu we wnęce cyklodekstryny, podczas gdy grupy polarne ligandu pozostałe w rozpuszczalniku usytuowane są na szerokim, górnym końcu wnęki. Istnieje kilka możliwych mechanizmów odpowiedzialnych za występowanie oddziaływań między Triton X-100 i β -CD. Są to: tworzenie wiązań wodorowych, oddziaływania van der Waalsa, oraz oddziaływania hydrofobowe [H11, 94]. Drugi z badanych niejonowych surfaktantów Triton X-405 także może oddziaływać z β -CD [H11]. Jednak w tym układzie uzyskane różnice wartości napięcia powierzchniowego w obecności i pod nieobecności β -CD są mniejsze w porównaniu do tych otrzymanych w układzie TX-100/ β -CD, co sugeruje nieco słabsze oddziaływanie pomiędzy TX-405 i β -CD. W tym układzie możliwe mechanizmy oddziaływań β -CD-TX-405 są analogiczne do mechanizmów występujących w układzie TX-100/ β -CD. W przypadku SDS wpływ β -CD na napięcie powierzchniowe tego surfaktantu jest znacznie mniejszy [H11]. Dodatek β -CD do układu

powoduje znikome różnice w napięciu powierzchniowym w porównaniu do innych badanych surfaktantów, co świadczy o występowaniu w niniejszym układzie oddziaływań o stosunkowo niewielkiej mocy.

Oddziaływania średniej mocy pomiędzy sacharydami i substancjami powierzchniowo czynnymi zaobserwowano w następujących układach: Carr/TX-100 [H8] i CS/TX-100 [H10]. W układach tych zależność napięcia powierzchniowego od stężenia badanych surfaktantów w obecności sacharydów zmienia się jedynie w niewielkim stopniu, jednak zmiana ta jest na tyle duża, że pozwoliła na określenie wartości punktów T1 i T2', co z kolei umożliwiło uzyskanie odpowiedzi na pytanie kiedy rozpoczyna się tworzenie kompleksów sacharyd/surfaktant oraz kiedy następuje wysycenie łańcucha polimeru molekułami surfaktantu.

Jest również możliwe, że z powodów elektrostatycznych lub sterycznych sacharyd i związek powierzchniowo czynny nie oddziałują ze sobą. Brak oddziaływań między CS i CTAB [H10], a także pomiędzy Carr i SDS [H8] potwierdzono wykonując pomiary napięcia powierzchniowego. W tych układach obecność polimerów nie zmieniała wartości napięcia powierzchniowego badanych surfaktantów.

Kolejnym sposobem badania oddziaływań między sacharydami i związkami powierzchniowo czynnymi są pomiary lepkości. Umożliwiają one oszacowanie zmian konformacji makrocząsteczek w obecności związków powierzchniowo czynnych za pomocą lepkości granicznej $[\eta]$ [H2], a także określenie oddziaływań polimer-surfaktant w oparciu o znajomość bezwymiarowego współczynnika Huggins'a (k). Graniczna liczba lepkościowa jest parametrem bardzo wrażliwym na zmiany konformacji polimerów w roztworze [95]. Sztywne cząsteczki prętopodobne wykazują większe powinowactwo do asocjacji międzylańcuchowej, co powoduje większą lepkość w porównaniu z roztworami polimerów, gdzie oddziaływania pomiędzy łańcuchami są słabsze [96]. Omawiana metoda opiera się na pomiarze wpływu surfaktantu na zależność pomiędzy graniczną liczbą lepkościową ($[\eta]$), a odwrotnością pierwiastka kwadratowego z siły jonowej elektrolitu ($1/IS^{1/2}$). Jak wiadomo, lepkość polielektrolitu jest w szerokim zakresie liniową funkcją odwrotności pierwiastka kwadratowego z siły jonowej elektrolitu [97], jednak powyższe stwierdzenie jest prawdziwe wyłącznie w przypadku braku istotnych zmian konformacji makrocząsteczek [96]. W przypadku badanych układów zależności lepkości od odwrotności pierwiastka kwadratowego z siły jonowej elektrolitu w obecności substancji powierzchniowo czynnych są nieliniowe [H2]. Fakt ten sugeruje, że obecność surfaktantów, tak jak i siła jonowa elektrolitu, implikuje bardziej drastyczne zmiany w konformacji makrocząsteczek [98].

Powodem zmian, o których mowa powyżej jest tworzenie kompleksów sacharyd/surfaktant. Co ciekawe, pod nieobecność w układzie związków powierzchniowo czynnych zależność lepkości od $1/IS^{1/2}$ jest liniowa, co dowodzi, że konformacja sacharydów w roztworze elektrolitu nie ulega zasadniczym zmianom.

Jak już wspomniano, współczynnik Huggins'a (k) także może być użyty do scharakteryzowania oddziaływań polimer-surfaktant w związku z tym, że jest bardzo wrażliwy na tworzenie się agregatów. Jego znaczenie fizyczne jest następujące: (a) wartość k jest większa w złym rozpuszczalniku niż w dobrym (b) jego wartość waha się od 0,5 do 0,7 w warunkach theta^b [99]. Uzyskane zależności lepkości zredukowanej roztworu CMC w obecności i pod nieobecność surfaktantów i ich mieszanin w zależności do stężenia polimeru [H2] pozwoliły obliczyć współczynnik Hugginsa oraz graniczną liczbę lepkościową. Wyższy współczynnik k otrzymano w układach, w których adsorpcja CMC jest najwyższa. Oznacza to, że układy te są najgorszymi rozpuszczalnikami makrocząsteczek CMC. Ponadto, żaden z badanych układów nie może być traktowany jako rozpuszczalnik theta analizowanego polimeru.

5.2.2. Adsorpcja oligo- i polisacharydów na powierzchniach ciał stałych

W ostatnich latach badania nad adsorpcją sacharydów na powierzchniach ciał stałych prowadzono bardzo intensywnie [100-105]. Jednak mechanizm adsorpcji oligo- i polisacharydów na tlenkach metali nie został dotąd szczegółowo poznany. Według aktualnego stanu wiedzy, zarówno wielkość adsorpcji sacharydu, jak również struktura zaadsorbowanej warstwy zależy od wielu czynników. Najważniejszymi z nich są: a) właściwości powierzchni adsorbentu: gęstość ładunku powierzchniowego, powierzchnia właściwa, porowatość, czystość i jednorodność adsorbentu b) właściwości polimeru: ładunek polielektrolitu, ciężar cząsteczkowy, stężenie oraz polidispersyjność związku wielkocząsteczkowego c) właściwości roztworu: pH, rodzaj elektrolitu podstawowego i jego siła jonowa d) inne właściwości: dodatek surfaktantów lub wielowartościowych kationów oraz temperatura. Uważa się, że głównymi procesami odpowiedzialnymi za występowanie

^b Rozpuszczalnik theta - to taki rozpuszczalnik, w którym polimer w temperaturze theta charakterystycznej dla danego układu polimer - rozpuszczalnik, istnieje w postaci niezakłóconej. W takich warunkach siły dalekiego zasięgu pomiędzy segmentami polimerowymi, które powodują zmniejszanie wymiarów kłębka są równoważone przez oddziaływania polimer- rozpuszczalnik, które powodują rozwijanie się kłębków polimerowych.

omawianego zjawiska są wiązania wodorowe oraz oddziaływania hydrofobowe [106-108]. Jednakże, w literaturze pojawiają się również opinie [109-111], przychylające się do wniosku, że adsorpcja sacharydów wynika z reakcji typu kwas-zasada pomiędzy makrocząsteczkami i grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni tlenku metalu. Co ciekawe, wiązanie wodorowe pomiędzy adsorbentem i adsorbentem również może być traktowane jako reakcja typu kwas-zasada [112]. Gdy powierzchnia adsorbentu naładowana jest dodatnio, czyli w pH mniejszym niż pH_{pzc} (pzc - punkt ładunku zerowego) tego adsorbentu, a polimer ma charakter anionowy ich wzajemne oddziaływanie może być na tyle silne, aby traktować je jako czyste oddziaływanie elektrostatyczne. Z drugiej strony, gdy siły przyciągania pomiędzy adsorbentem i adsorbentem są słabe lub gdy polielektrolit i powierzchnia ciała stałego mają taki sam ładunek najczęściej wymienianym mechanizmem adsorpcji jest wiązanie wodorowe [113].

W omawianym cyklu prac badano adsorpcję takich sacharydów jak: karboksymetyloceluloza (CMC) [**H1-H4, H6**], guma guar (GG) [**H5-H7, H9**], karagen (Carr) [**H8**], skrobia kationowa (CS) [**H10**], betacyklodekstryna (β -CD) [**H11**] i polisacharoza (PS) [**H12**] na powierzchniach Al_2O_3 [**H1, H2, H8-H12**] lub MnO_2 [**H3-H7**] w obecności NaCl i $CaCl_2$ jako elektrolitów podstawowych. Stężenia elektrolitów podstawowych dobrano tak, aby uzyskać żądane wartości siły jonowej. Na podkreślenie zasługuje fakt, że adsorpcja wybranych oligo- i polisacharydów na powierzchniach tlenku glinu i tlenku manganu (IV) nie była dotąd szczegółowo badana, a uzyskane wyniki stanowią oryginalne osiągnięcie naukowe. Co więcej, badania adsorpcji czystych roztworów sacharydów na powierzchniach tlenków metali zostały przeprowadzone w celu porównania uzyskanych wyników z wynikami otrzymanymi w obecności związków powierzchniowo czynnych. Otrzymane dane w pełni potwierdzają, że wszystkie z badanych sacharydów ulegają adsorpcji na powierzchniach tlenków metali [**H1-H12**]. Jak wspomniano wyżej, mechanizm adsorpcji jest konsekwencją oddziaływań hydrofobowych, elektrostatycznych, wiązania wodorowego lub reakcji kwas-zasada pomiędzy makrocząsteczkami sacharydów i grupami hydroksylowymi tlenków metali. W przypadku adsorpcji CMC [**H1-H4, H6**] to zachodzi ona dzięki oddziaływaniom grup karboksylowych i hydroksylowych tego polimeru z grupami aktywnymi na powierzchni tlenku metalu [114, **H3**]. Jednakże, o ile grupy karboksylowe oddziałują z różnymi formami grup powierzchniowych tlenku metalu, grupy hydroksylowe oddziałują głównie z grupami hydroksylowymi na zasadzie oddziaływań typu kwas-zasada [15,115]. Jeśli chodzi o adsorpcję GG [**H5-H7, H9**] to istnieje kilka możliwych mechanizmów tego procesu. Oddziaływania hydrofobowe zostały uznane za główny mechanizm adsorpcji tego polimeru

na powierzchni tlenków metalu, jednakże według części badaczy to wiązania wodorowe i oddziaływania chemiczne pomiędzy makrocząsteczkami gumy guar i powierzchnią adsorbentu są główną siłą napędową procesu adsorpcji tego polimeru [116,117]. Zdając sobie sprawę z rozbieżności literaturowych dotyczących mechanizmów adsorpcji CMC i GG na powierzchniach ciał stałych uznano za konieczne bliższe wyjaśnienie mechanizmu adsorpcji tych polimerów [H6]. Adsorpcję GG i CMC przeprowadzono w identycznych warunkach, co pozwoliło to na porównanie wielkości adsorpcji tych polisacharydów na powierzchni MnO_2 . W warunkach prowadzenia pomiarów powierzchnia MnO_2 naładowana była ujemnie, a makrocząsteczki CMC posiadały dużą liczbę ujemnie naładowanych zdysocjowanych grup karboksylowych. Opierając się na otrzymanych wynikach można stwierdzić, że adsorpcja CMC na powierzchni MnO_2 osiąga wyższe wartości niż ma to miejsce w przypadku adsorpcji GG [H6]. Sytuacja ta jest dowodem na skuteczną, specyficzną i nieelektrostatyczną adsorpcję anionowej CMC na ujemnie naładowanej powierzchni MnO_2 . W przypadku niejonowej gumy guar, mechanizm jej adsorpcji na powierzchni MnO_2 jest także nieelektrostatyczny, jednak mniej skuteczny. Różnice między wielkością adsorpcji CMC i GG [H6] wydawały się intrygujące i nieco nieoczekiwane, ponieważ guma guar, o ponad dwukrotnie większej masie cząsteczkowej w porównaniu z CMC słabiej adsorbowała się na powierzchni MnO_2 . W związku z tym, przeprowadzono badania mające na celu wyjaśnienie zachowania się tych sacharydów w czystym roztworze (goniometr, Brookhaven) które wykazały występowanie bardzo silnej agregacji między cząsteczkami CMC. Konsekwencją tego procesu jest łącznie się ze sobą wielu łańcuchów polimerowych CMC, a następnie adsorpcja takiego agregatu na centrum aktywnym adsorbentu. Jako że, GG nie wykazuje tak silnych zdolności do agregacji, adsorpcja CMC jest większa w porównaniu do adsorpcji GG. Ponadto, jak wspomniano wcześniej, w sytuacji gdy w układzie nie jest możliwa adsorpcja elektrostatyczna, adsorpcja polisacharydów na powierzchni stałej jest konsekwencją występowania wiązań wodorowych lub reakcji kwas-zasada pomiędzy makrocząsteczkami polimeru i grupami hydroksylowymi tlenku metalu. Wiadomym jest także, że makrocząsteczka CMC składająca się z grup karboksylowych i hydroksylowych może oddziaływać z różnymi rodzajami grup aktywnych z powierzchni tlenku metalu. W $\text{pH}=7$ powierzchnia badanego adsorbentu posiada dwa rodzaje grup aktywnych: MnO^- i MnOH . Nie ulega wątpliwości, że ujemnie naładowane grupy MnO^- odpychają się z grupami COO^- , a co za tym idzie najbardziej prawdopodobnym mechanizmem adsorpcji są oddziaływania pomiędzy grupami MnOH z powierzchni adsorbentu i grupami $-\text{OH}$ należącymi do makrocząsteczki CMC. Jedynym mechanizmem,

który może odpowiadać za ten proces jest wiązanie wodorowe. W celu potwierdzenia powyższego przeprowadzono pomiary ciepła adsorpcji badanych polimerów na powierzchni tlenku metalu [H6]. Na podkreślenie zasługuje fakt, że według danych literaturowych, pomiary mikrokalorymetryczne nigdy wcześniej nie były stosowane do badania mechanizmów adsorpcji sacharydów na powierzchniach ciał stałych, w związku z czym uzyskane wyniki stanowią niewątpliwie element nowości naukowej. Jak wiadomo efekty cieplne towarzyszą zwykle procesowi adsorpcji polimerów na powierzchni ciał stałych. Przy założeniu, że adsorbent jest w równowadze z roztworem elektrolitu, efektami cieplnymi całkowitego procesu adsorpcji będą: ciepło rozcieńczania polimeru oraz ciepło właściwego procesu adsorpcji polimeru na powierzchni adsorbentu. W celu dokładnego określenia ciepła adsorpcji związku wielkocząsteczkowego należy wyznaczyć różnicę pomiędzy całkowitym efektem cieplnym procesu, a efektem cieplnym wynikającym z rozcieńczania polimeru w badanym układzie. Dodatkowym parametrem, jaki można uzyskać z pomiarów mikrokalorymetrycznych jest ilości segmentów, którymi zaadsorbowany łańcuch polimeru łączy się z powierzchnią. Aby uzyskać tę wielkość należy przeprowadzić pomiary ciepła adsorpcji monomeru badanego polimeru, a następnie porównać je z wynikami wielkości ciepła adsorpcji makrocząsteczki.

Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują, że ciepło adsorpcji CMC na MnO_2 wyrażone w $[mJ]$ osiąga wyższe wartości niż ciepło adsorpcji GG [H6]. Jest to zgodne z uzyskanymi danymi adsorpcyjnymi według których pomimo znacznie wyższej masy cząsteczkowej GG wielkość adsorpcji CMC jest znacznie wyższa. Przedstawione powyżej wnioski dotyczące mechanizmu adsorpcji GG i CMC znalazły potwierdzenie w rezultatach otrzymanych przez Wang'a i współpracowników [27], którzy zaobserwowali spadek adsorpcji gumy guar na powierzchni talku w obecności mocznika będącego substancją powodującą rozrywanie wiązań wodorowych. Ze względu na to, że na adsorpcję gumy guar nie wpływa siła jonowa, autorzy wywnioskowali, że to właśnie wiązania wodorowe są odpowiedzialne za adsorpcję tego polimeru na powierzchni talku. Bardzo ciekawy wniosek dotyczący adsorpcji GG został także sformułowany przez Bicak'a i współpracowników [114]. Okazało się, w niskich wartościach pH dominującym mechanizmem adsorpcji tego polimeru na pirycie jest wiązanie wodorowe, natomiast w pH alkalicznym, mechanizmem odpowiedzialnym za tę adsorpcję jest reakcja kwas-zasada. Rozpatrując adsorpcję κ -Carr na powierzchni Al_2O_3 [H8] otrzymane wyniki wykazały, że karagen adsorbuje się na powierzchni tlenku glinu. Ten anionowy polimer zawiera znaczną liczbę grup hydroksylowych oraz jedną grupą siarczanową (VI), która także jest w stanie oddziaływać

z adsorbentem. Pomiary adsorpcyjne prowadzono w $\text{pH}=7$, gdy powierzchnia tlenku glinu naładowana jest dodatnio (punkt ładunku zerowego dla tego adsorbentu jest równy 7,5). W takich warunkach możliwe są dwa mechanizmy adsorpcji. Pierwszy z nich to przyciąganie elektrostatyczne między przeciwnie naładowanymi substancjami, a drugi to wiązanie wodorowe. Ostatni z wymienionych typów oddziaływań adsorbat-adsorbent występuje pomiędzy grupami hydroksylowymi Carr i grupami hydroksylowymi należącymi do Al_2O_3 , zwłaszcza, gdy wartość pH roztworu z którego przeprowadzany jest proces adsorpcji (w tym przypadku 7) znajduje się w pobliżu pH_{pzc} adsorbentu ($\text{pH}_{\text{pzc}}=7,5$). Wniosek ten jest zgodny z danymi otrzymanymi przez Schwarza i współpracowników dla podobnego układu adsorpcyjnego [118]. Badano również proces adsorpcji skrobi kationowej (CS) [H10]. Ten rodzaj skrobi preferencyjnie adsorbuje się na przeciwnie naładowanych powierzchniach poprzez sterowaną entropowo wymianę jonową (elektrostatyczną), w której przeciwjony (Na^+ lub K^+) są zastępowane przez substancje o wysokiej masie cząsteczkowej [119]. Jednakże, skrobia kationowa stosowana przez mnie jako adsorbat charakteryzowała się bardzo niskim stopniem podstawienia (0,035-0,04) [H10]. Oznacza to, że przeciętnie 4 grupy kationowe przypadają na 100 merów makrocząsteczki. Biorąc to pod uwagę, oddziaływania elektrostatyczne z ujemnie naładowaną powierzchnią wydają się być stosunkowo słabe. W związku z tym, wiązania wodorowe oraz oddziaływania hydrofobowe powinny być brane pod uwagę jako możliwe mechanizmy adsorpcji [H10], zwłaszcza w niskich pH oraz w pH w pobliżu punktu pH_{pzc} , gdzie efekty elektrostatyczne są niewielkie [120]. Innym alternatywnym mechanizmem adsorpcji CS na Al_2O_3 można uznać efekt entropowy, gdzie ubytek entropii związany z adsorpcją CS jest mniejszy niż przyrost entropii uwolnionej cząsteczki rozpuszczalnika [120]. Kolejnym sacharydem, którego adsorpcję badano była β -CD [H11]. Mechanizm adsorpcji tego oligosacharydu na powierzchni tlenku metalu jest związany z oddziaływaniami pomiędzy grupami hydroksylowymi β -CD, a aktywnymi grupami powierzchniowymi, głównie $\text{Al}(\text{OH})$, z powierzchni tlenku metalu. Ostatnim z badanych sacharydów była PS [H12], która uważana jest za polimer niejonowy [121], jednak wyniki uzyskane dzięki chromatografii wykluczania wskazują, że polisacharoza posiada ładunek ujemny. Ładunek ten pochodzi z dysocjacji grup karboksylowych wytworzonych przez utlenienie końcowych grup aldehydowych [122-124]. Adsorpcja PS na powierzchni Al_2O_3 spowodowana jest wiązaniem wodorowym, oddziaływaniami elektrostatycznymi między makrocząsteczkami polimeru i grupami z powierzchni ciała stałego zwłaszcza w układach, w których powierzchnia adsorbentu jest także naładowana [H12].

Jak już wspomniano wcześniej, istnieje wiele czynników mających wpływ na wielkość adsorpcji sacharydów na powierzchniach tlenków metali. Spośród nich najbardziej istotnymi są pH roztworu, typ używanego elektrolitu podstawowego, jego siła jonowa oraz obecność związków powierzchniowo czynnych. Dlatego też przeprowadzono pomiary wpływu pH roztworu na adsorpcję wybranych sacharydów: CMC [H1, H4, H6, H9], GG [H6, H9] i PS [H12] na powierzchni Al_2O_3 [H1, H9, H12] oraz MnO_2 [H4, H6]. Nawiązując do otrzymanych wyników można stwierdzić, że pH wpływa na wielkość adsorpcji karboksymetylocelulozy (CMC) i polisacharozy (PS) na powierzchni tlenków metali, natomiast nie ma wpływu na wielkość adsorpcji gumy guar. Powodem tego jest wpływ pH na dysocjację grup funkcyjnych polimeru, jak również na modyfikację grup powierzchniowych adsorbentu. Dodatkowo zmiany pH determinują także konformację łańcuchów adsorbujących się polielektrolitów. Adsorpcja polianionów na powierzchni tlenku metalu zmniejsza się wraz ze wzrostem pH zwłaszcza w $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, co jest konsekwencją odpychania elektrostatycznego pomiędzy ujemnie naładowanymi grupami polimeru, a ujemnie naładowaną powierzchnią tlenku metalu. Powierzchnia Al_2O_3 do wartości około $\text{pH}=7-8$ naładowana jest dodatnio [H1, H9, H12], natomiast w przypadku MnO_2 powierzchnia posiada ładunek dodatni do $\text{pH}=4$ [H4, H6]. Wzrost pH powyżej tych wartości powoduje zwiększenie się liczby grup ujemnie naładowanych na powierzchni adsorbentu. Jeśli analizowany adsorbat posiada ładunek ujemny (CMC, PS [H1, H4, H6, H9, H12]) spadek jego adsorpcji na powierzchni tlenku metalu towarzyszący wzrostowi pH jest skutkiem wspomnianego odpychania elektrostatycznego pomiędzy powierzchnią adsorbentu i łańcuchami polimeru. Fakt, że także w wysokich wartościach pH dochodzi do adsorpcji CMC na powierzchniach badanych tlenków świadczy o adsorpcji specyficznej między łańcuchami CMC i grupami powierzchniowymi tlenków glinu i manganu [H1, H4, H6, H9]. Z drugiej strony, przy niskich wartościach pH, powierzchnia tlenku metalu naładowana jest dodatnio, a łańcuchy CMC zawierają liczne grupy niezdisocjowane, w związku z czym najbardziej prawdopodobnym mechanizmem adsorpcji jest tworzenie wiązań wodorowych [H1, H4, H6, H9, 125]. Dodatkową rolę w procesie adsorpcji mogą pełnić także oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy niewielką liczbą zdysocjowanych grup karboksylowych z łańcucha CMC, a dodatnio naładowaną powierzchnią tlenku metalu. W układzie $\text{PS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [H12] wzrost pH także powodował zmniejszenie wielkości adsorpcji polimeru. Powodem tego było również odpychanie elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowanym polimerem i powierzchnią adsorbentu obdarzoną tym samym ładunkiem. Innym powodem zmniejszenia wielkości adsorpcji polianionu towarzyszącemu wzrostowi

pH jest rozwijanie się kłębków polimerowych występujące na skutek odpychania elektrostatycznego pomiędzy grupami ujemnie naładowanymi należącymi do tego samego łańcucha polimeru. Adsorpcja takiego rozprostowanego łańcucha powoduje blokadę części centrów aktywnych na powierzchni adsorbentu, co w konsekwencji prowadzi do spadku adsorpcji. Odmienne wyniki uzyskano w układach: GG/MnO₂ [H6] oraz GG/ Al₂O₃ [H9]. W układach tych pH nie ma wpływu na wielkość adsorpcji gumy guar na powierzchniach badanych tlenków metali. Powodem tego jest struktura chemiczna tego polisacharydu. Ten niejonowy polimer jest nieczuły na zmiany pH. Niewielkie obserwowane fluktuacje wielkości adsorpcji są wynikiem wpływu pH na rodzaj i stężenie powierzchniowych grup adsorbentu.

Szczegółowa analiza wpływu rodzaju elektrolitu podstawowego [H1, H3, H5] na wielkość adsorpcji CMC [H1, H3] i GG [H5] na powierzchni Al₂O₃ [H1] i MnO₂ [H3, H4] w obecności NaCl i CaCl₂ pozwala stwierdzić, że rodzaj stosowanego elektrolitu może mieć różnoraki wpływ na wielkość adsorpcji polisacharydu. W przypadku CMC, adsorpcja tego polimeru jest zawsze wyższa w obecności NaCl jako elektrolitu podstawowego w porównaniu z wynikami otrzymanymi w obecności CaCl₂. Obserwacja ta jest zaskakująca i sprzeczna z doniesieniami literaturowymi [120], według których dodatek CaCl₂ do układu adsorpcyjnego powoduje wzrost wielkości adsorpcji CMC ze względu na występowanie reakcji kompleksowania między jonami Ca²⁺, a makrocząsteczkami CMC. Stwierdzenie to jest z pewnością prawdziwe w przypadku, w którym reakcje kompleksowania przebiegają pomiędzy jonami Ca²⁺ i dwoma różnymi łańcuchami CMC. Adsorpcja produktu reakcji kompleksowania powoduje wówczas wzrost sumarycznej wielkości adsorpcji CMC w obecności jonów Ca²⁺. Jednakże, jest także możliwe, że reakcja kompleksowania zachodzi pomiędzy jonami Ca²⁺ a grupami funkcyjnymi CMC należącymi do tej samej makrocząsteczki. Technika NMR potwierdzono, że oddziaływania kompleksujące pomiędzy Ca²⁺ i CMC mają raczej charakter wewnątrzcząsteczkowy niż międzycząsteczkowy [126]. Fakt ten wyjaśnia, spadek wartości adsorpcji CMC w obecności CaCl₂. Innym czynnikiem, który także ma wpływ na wymieniony wyżej spadek wielkości adsorpcji CMC w obecności CaCl₂ jest adsorpcja konkurencyjna między jonami Ca²⁺ i makrocząsteczkami polimeru. Jeśli adsorpcja jonów wapnia na powierzchni tlenku metalu jest duża powoduje to większą blokadę centrów aktywnych na powierzchni Al₂O₃. W wyniku powyższego procesu centra te będą niedostępne dla makrocząsteczek polimeru i wielkość jego adsorpcji będzie niższa. Zupełne inne wyniki uzyskano w układzie GG/MnO₂ [H5]. Wyniki te wskazują, że wielkość adsorpcji GG w obecności CaCl₂ jest większa. Dwuwartościowe kationy wapniowe mogą być łatwo adsorbowane na ujemnej powierzchni MnO₂, a swobodne energie hydratacji są większe dla

jonów Ca^{2+} niż Na^+ [127]. Ponadto, jony wapnia są mniejsze i bardziej uwodnione niż jony sodu i dlatego jony wapnia mogą być traktowane jako kosmotropy^c, natomiast jony sodu jako czynniki chaotropowe^d [117]. Z tego powodu adsorpcja GG w obecności CaCl_2 może być nieco większa niż w obecności NaCl .

Kolejnym badanym czynnikiem, który ma wpływ na wielkość adsorpcji sacharydu jest siła jonowa elektrolitu podstawowego [**H1**, **H6**, **H12**]. Uzyskane wyniki potwierdzają, że siła jonowa może mieć różny wpływ na wielkość adsorpcji sacharydu w zależności od jego charakteru chemicznego. W przypadku sacharydu anionowego (CMC) obserwuje się wzrost adsorpcji polimeru towarzyszący wzrostowi siły jonowej elektrolitu [**H1**]. Wpływ siły jonowej elektrolitu na wielkość adsorpcji jonowego polimeru zależy od kilku czynników. Pierwszym z nich jest zdolność kationów elektrolitów do ekranowania sił odpychania elektrostatycznego występujących w układzie adsorpcyjnym [128]. Siły te mogą występować pomiędzy powierzchnią adsorbentu (w pH powyżej pH_{pzc}) i makrocząsteczkami anionowego polimeru. W konsekwencji, obserwuje się wzrost ilości adsorpcji polimeru anionowego na ujemnie naładowanej powierzchni towarzyszący wzrostowi siły jonowej elektrolitu. Obecność elektrolitu powoduje także zwiększenie ekranowania sił odpychania pomiędzy jednoimiennie naładowanymi segmentami polimeru jonowego, co powoduje, że makrocząsteczki polimeru tworzą konformację przypominającą zwinięty kłębek [95]. Adsorpcja omawianej struktury konformacyjnej na powierzchni ciała stałego również powoduje wzrost wielkości adsorpcji jonowego sacharydu [**H2**]. W większości badanych układów adsorpcyjnych omówione powyżej czynniki są dominujące. Konsekwencją tego jest wzrost ilości adsorpcji polimeru towarzyszący rosnącej sile jonowej elektrolitu. Dodatkowym czynnikiem, który również ma wpływ na wzrost wielkości adsorpcji polimeru anionowego wraz ze wzrostem siły jonowej elektrolitu jest zwiększenie elastyczności łańcucha polimerowego [129]. Sprzyja to przyjmowaniu przez polimer konformacji bogatej w struktury typu kłębków. Przy stałej ilości centrów aktywnych na powierzchni tlenku metalu, adsorpcja polimeru o konformacji przypominającej kłębek prowadzi do wzrostu wielkości adsorpcji sacharydu. Omawiając wpływ siły jonowej elektrolitu na adsorpcję polielektrolitu na powierzchni tlenku metalu, należy także wziąć pod uwagę takie czynniki, jak: stopień dysocjacji polimeru oraz zmiany rodzaju i stężenia grup powierzchniowo czynnych tlenku

^c Kosmotropy - to związki posiadające zdolność do zwiększania stabilności sił międzycząsteczkowych w oddziaływaniach typu wiązanie wodorowe oraz van der Waalsa.

^d Chaotropy - to związki, które niszczą strukturę makrocząsteczek oraz powodują wzrost entropii układu poprzez zakłócanie oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, takich jak wiązanie wodorowe, siły van der Waalsa i efekty hydrofobowe.

metal. Jeżeli proces adsorpcji zachodzi w zakresie pH poniżej pH_{pzc} tlenku metalu ($pH_{pzc} Al_2O_3 \approx 7-8$; $pH_{pzc} MnO_2 \approx 4$) powierzchnia adsorbentu jest naładowana dodatnio, a łańcuchy polimerowe posiadają liczne grupy hydroksylowe. W takiej sytuacji, najbardziej prawdopodobnym mechanizmem adsorpcji jest adsorpcja za pomocą wiązania wodorowego pomiędzy aktywnymi grupami powierzchniowymi adsorbentu i grupami hydroksylowymi sacharydu. Dodatkową rolę mogą odgrywać także oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy częściowo zdysocjowanymi grupami funkcyjnymi polimeru i powierzchnią adsorbentu. W przeciwnnej sytuacji, gdy proces adsorpcji prowadzony jest w zakresie pH większym niż pH_{pzc} , powierzchnia adsorbentu jest ujemnie naładowana. Wówczas najistotniejszymi mechanizmami adsorpcji są wiązania wodorowe oraz tworzenie kompleksów pomiędzy atomami glinu/manganu, a grupami hydroksylowymi. Należy zauważyć, że w układzie, w którym istnieje silne odpychanie pomiędzy ujemnie naładowaną powierzchnią tlenku metalu i ujemnie naładowanym polimerem obecność soli powoduje wyżej wspomniany efekt ekranowania sił odpychania pomiędzy adsorbentem i adsorbentem. Efekt ten jest tym większy im wyższe jest stężenie elektrolitu, a co za tym idzie w układzie tym obserwuje się wyższą adsorpcję. Podobne wyniki uzyskano w układzie PS/ Al_2O_3 [H12]. Wzrost siły jonowej powodował wzrost adsorpcji PS. Zjawiskiem odpowiedzialnym za wzrost adsorpcji jest tworzenie się anionowych grup karboksylowych na drodze utleniania końcowych grup aldehydowych w makrocząsteczce PS. Te naładowane grupy, jak również aktywne grupy powierzchniowe z powierzchni tlenków metali są podatne na zmiany siły jonowej elektrolitu. Wzrost adsorpcji towarzyszący zwiększeniu siły jonowej elektrolitu jest silnie związany ze wzrostem dysocjacji grupy karboksylowych w łańcuchach PS. Dlatego też wyniki otrzymane dla pseudoniejonowego PS są tak podobne do otrzymanych dla anionowego sacharydu. Jak wspomniano powyżej, inne rezultaty uzyskano w układzie GG/ MnO_2 [H6]. W układzie tym siła jonowa elektrolitu nie ma wpływu na adsorpcję GG. Powodem tego jest niejonowy charakter chemiczny stosowanego polisacharydu.

5.2.2.1. Kinetyka adsorpcji oligo- i polisacharydów na powierzchniach ciał stałych pod nieobecność i w obecności surfaktantów

Przeprowadzono badania wpływu rodzaju elektrolitu podstawowego [H3, H5] oraz surfaktantów (SDS, CTAB, TX-100 i ich mieszanin: SDS/TX-100, CTAB/TX-100) [H1, H3, H5] na kinetykę adsorpcji CMC [H1, H3, H6], GG [H5, H6, H9] i CS [H10] na powierzchni

tlenku glinu [**H1, H9, H10**] i dwutlenku manganu [**H3, H5, H6**]. Przed rozpoczęciem pomiarów adsorpcyjnych przeprowadzono pomiary kinetyki procesu adsorpcji w celu oszacowania czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej w badanych układach. Na podstawie uzyskanych danych można zauważyć, że w układach zawierających jedynie sacharyd i tlenek metalu w obecności chlorku metalu jednowartościowego jako elektrolitu podstawowego, równowaga adsorpcyjna zostaje osiągnięta niemal natychmiast [**H1, H3, H5, H6, H9, H10**]. Powyższa obserwacja jest zgodna z doniesieniami literaturowymi, według których adsorpcja oligo- i polisacharydów na powierzchniach tlenków metali osiąga stałą wartość nawet po kilkudziesięciu minutach [120]. Dodatkowo, uzyskane dane wskazują, że adsorpcja tych substancji jest bardzo szybka w początkowych etapach, ale ulega spowolnieniu dopiero w pobliżu stanu równowagi. Taka sytuacja wynika z faktu, że wiele niezajętych w początkowym etapie procesu centrów aktywnych na powierzchni adsorbentu jest trudnodostępne ze względu na odpychanie pomiędzy makromolekułami jonowych sacharydów zaadsorbowanych na powierzchni ciała stałego w pierwszym etapie procesu. Wiadomo także, że gdy mechanizm adsorpcji polega na reakcji powierzchniowej początkowy etap adsorpcji jest bardzo szybki [130,131]. Sytuacja jest nieco inna, w obecności chlorku metalu dwuwartościowego jako elektrolitu podstawowego [**H1, H5**]. W tych układach czas potrzebny do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej jest dłuższy w porównaniu czasem uzyskanym w obecności NaCl. Powodowane jest to prawdopodobnie większą liczbą możliwych rekonformacji wynikających z oddziaływań między sacharydem, jonami elektrolitu metalu dwuwartościowego i powierzchnią ciała stałego. Oczywiście, możliwość rekonformacji istnieje również w układach z chlorkiem metalu jednowartościowego, ale należy mieć na uwadze, że prawdopodobieństwo ich występowania jest większe w obecności kationów metali dwuwartościowych. Dodatkowym czynnikiem, który również wpływa na zwiększenie czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej w obecności CaCl_2 jest desorbowanie kationów wapnia, zaadsorbowanych w pierwszym etapie adsorpcji z powierzchni tlenku metalu przez makrocząsteczki sacharydów. Fakt ten tłumaczy także wzrost wielkości adsorpcji sacharydu na powierzchni tlenku metalu w czasie. Ponadto, w przypadku układów, w których obecne są nie tylko elektrolit, sacharyd i tlenek metalu, lecz także pojedyncze molekuły surfaktantów, wielkość adsorpcji zmienia się nawet przez dłuższy okres czasu. Problem ten nie był do tej pory szczegółowo badany w literaturze światowej, w związku z czym uzyskane wyniki stanowią oryginalne osiągnięcie naukowe [**H1, H3, H5, H9, H10**]. Najdłuższy czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej zaobserwowano w układach zawierających sacharyd i mieszaninę surfaktantów,

co wynika z dużej liczby możliwych rekonformacji w omawianych układach. Co ciekawe, w układzie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CMC}$, gdzie dochodzi do adsorpcji konkurencyjnej [H1] obecność surfaktantów nie powoduje istotnych zmian w czasie osiągnięcia adsorpcji równowagowej.

5.2.2.2. Mechanizm adsorpcji oligo- i polisacharydów na powierzchniach ciał stałych w obecności surfaktantów

Omówione powyżej mechanizmy adsorpcji sacharydów ulegają dramatycznym zmianom w sytuacji, gdy do mierzonego układu zostanie dodany trzeci składnik - związek powierzchniowo czynny. Surfaktanty mogą oddziaływać z sacharydami zarówno w roztworze poprzez reakcje kompleksowania, wytrącania i żelowania, jak i w wyniku adsorpcji konkurencyjnej lub kooperacyjnej na powierzchni substancji stałej [H1-H5, H7-H12]. Do najważniejszych typów oddziaływań w układach zawierających oligo- lub polisacharydy, związki aktywne powierzchniowo oraz adsorbent należą przyciąganie elektrostatyczne, wiązanie kowalencyjne, wiązanie wodorowe i oddziaływania hydrofobowe. W procesie adsorpcji w układach polimer/surfaktant/ciało stałe wyróżnić można następujące sytuacje: (a) adsorpcja konkurencyjna: zarówno sacharyd jak i surfaktant mają powinowactwo do powierzchni, ale nie wykazują powinowactwa względem siebie (b) tylko jedna z tych dwóch substancji ma powinowactwo do powierzchni, ale mogą one oddziaływać między sobą (c) zarówno polimer jak i związek powierzchniowo czynny mają powinowactwo do powierzchni jak również do siebie nawzajem (adsorpcja konkurencyjna wraz z tworzeniem się kompleksów) [H1]. Zrozumienie procesów zachodzących w układach polielektrolit/surfaktant/ciało stałe jest bardzo istotne ze względu na szerokie zastosowania tego typu mieszanin w wielu procesach przemysłowych [132]. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że w literaturze światowej istnieją jedynie nieliczne dane literaturowe dotyczące adsorpcji polimerów na powierzchniach ciał stałych w obecności substancji powierzchniowo czynnych [133-137], natomiast prac dotyczących wpływu surfaktantów na proces adsorpcji oligo- i polisacharydów na powierzchniach tlenków metali jest jeszcze mniej [138-140]. Biorąc pod uwagę zaistniałą sytuację przeprowadzono badania mające na celu uzyskanie szczegółowych danych dotyczących powyższych procesów. W związku z tym, wyniki uzyskane w omawianym cyklu prac stanowią nowum w literaturze naukowej.

W wymienionych poniżej pracach badano wpływ następujących surfaktantów: SDS [H1-H5, H7, H12], CTAB [H5, H7, H12], TX-100 [H1-H5, H7-H12], TX-405 [H11] oraz

ich mieszanin SDS/TX-100 [**H1-H5**, **H7-H11**], CTAB/TX-100 [**H5**, **H7**, **H8-H11**] na adsorpcję takich sacharydów jak: CMC, GG, Carr, CS, β -CD i PS na powierzchni Al_2O_3 lub MnO_2 w obecności NaCl i CaCl_2 jako elektrolitów podstawowych. Analiza uzyskanych danych wskazuje, że obecność substancji powierzchniowo czynnych w układach adsorpcyjnych może powodować zarówno zwiększenie jak i zmniejszenie wielkości adsorpcji sacharydu. W niektórych badanych układach np.: CS/CTAB/ Al_2O_3 [**H10**] oraz PS/TX-100/ Al_2O_3 [**H12**] można zaobserwować także brak wpływu surfaktantów na proces adsorpcji. Jednakże, w większości z nich zaobserwowano wzrost wielkości adsorpcji sacharydów w obecności surfaktantów. Jest to efektem powstawania wielowarstwowych kompleksów pomiędzy makrocząsteczkami sacharydów i molekułami surfaktantów. Wiadomym jest, że mechanizm tworzenia się tych kompleksów zależy od charakteru chemicznego wyżej wymienionych związków. Pośród najczęściej wymienianych mechanizmów znajdują się oddziaływania elektrostatyczne, hydrofobowe oraz wiązania wodorowe. Warto wspomnieć, że odpychanie elektrostatyczne pomiędzy sacharydem i związkiem powierzchniowo czynnym o tym samym ładunku nie wyklucza tworzenia się kompleksów sacharyd/surfaktant [**H1-H4**]. Niezbitych dowodów na tworzenie się wielowarstwowych kompleksów polimer-surfaktant dostarczają wyniki grubości warstewek adsorpcyjnych sacharydów w obecności różnych związków powierzchniowo czynnych [**H2**, **H4**, **H5**, **H7**, **H9**, **H11**]. Duże różnice w grubościach warstw adsorpcyjnych sacharydów pod nieobecność i w obecności surfaktantów, wskazują, że istnieje więcej niż jedna makrocząsteczka sacharydu zaadsorbowana na pojedynczym centrum aktywnym, co dowodzi adsorpcji wielowarstwowych kompleksów. Co ciekawe, wzrostowi wielkości adsorpcji nie musi towarzyszyć wzrost grubości warstwy adsorpcyjnej [**H2**]. W obecności takich związków powierzchniowo czynnych jak TX-100 konformacja CMC na powierzchni Al_2O_3 jest pełna ściśle upakowanych struktur, co wiąże się z wysoką adsorpcją, ale stosunkowo niską grubością warstwy adsorpcyjnej. Z drugiej strony w obecności takich substancji powierzchniowo czynnych jak SDS makrocząsteczki CMC mogą tworzyć konformację rozbudowaną w kierunku głębi roztworu. Takie ukształtowanie warstwy adsorpcyjnej wiąże się ze stosunkowo małą wielkością adsorpcji oraz dużą grubością warstwy adsorpcyjnej.

W przypadku CMC [**H1-H4**] wzrost adsorpcji tego polimeru na powierzchni tlenku glinu lub dwutlenku manganu jest najmniejszy w obecności anionowego SDS, większy w obecności niejonowego Triton X-100, a największy w obecności mieszaniny surfaktantów SDS/TX-100. Powodem tego jest wyżej wymienione tworzenie się wielowarstwowych kompleksów pomiędzy CMC, a molekułami surfaktantów. W przypadku SDS utworzone

kompleksy nie powstają w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, ponieważ CMC i SDS są ujemnie naładowane. Możliwe mechanizmy tworzenia się kompleksów w omawianym układzie to oddziaływania hydrofobowe i wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami CMC i SDS. Jednakże efektywność reakcji kompleksowania pomiędzy CMC i SDS jest mniejsza niż ma to miejsce w przypadku CMC i TX-100. Powodem tego jest odpychanie elektrostatyczne makrocząsteczek CMC i SDS. W obecności Triton X-100 obserwuje się wzrost adsorpcji CMC. Ten związek powierzchniowo czynny nie posiada ładunku, co ułatwia mu oddziaływanie z CMC i tworzenie kompleksów.

Jeśli chodzi o wpływ surfaktantów na adsorpcję gumy guar [H5, H9] to adsorpcja tego polisacharydu również zwiększa się w obecności związków powierzchniowo czynnych i ich mieszanin. Wzrost ten jest najmniejszy w obecności niejonowego TX-100, większy w obecności anionowego SDS i kationowego CTAB, natomiast największy kiedy do układu adsorpcyjnego dodane zostaną mieszaniny substancji powierzchniowo czynnych CTAB/TX-100 lub SDS/TX-100. Wśród wymienionych mieszanin surfaktantów największy wzrost wielkości adsorpcji GG na MnO_2 obserwuje się w obecności mieszaniny SDS/TX-100. Utworzone kompleksy zdecydowanie nie posiadają natury elektrostatycznej z powodu niejonowego charakteru stosowanego polisacharydu. Mechanizmy odpowiedzialne za kompleksowanie to: hydrofobowe oddziaływania pomiędzy GG i surfaktantami, jak i wiązania wodorowe. Wielkość adsorpcji GG jest najmniejsza w obecności TX-100, co oznacza, że kompleksy GG-TX-100 tworzone są mniej efektywnie niż ma to miejsce w przypadku innych substancji powierzchniowo czynnych. Oddziaływanie pomiędzy niejonowymi substancjami powierzchniowo czynnymi i obojętnymi polimerami opisano w literaturze [141], ale wiadomo, że jest ono raczej słabe i występuje jako efekt tendencji do zmniejszenia swobodnej energii całego układu [142]. Występuje ono gdy polimer jest stosunkowo hydrofobowy, a stężenie surfaktantu jest niższe od krytycznego stężenia micelizacji (cmc). Dodatek surfaktantów takich jak SDS lub CTAB zwiększa wielkość adsorpcji gumy guar w znacznie większym stopniu, co jest konsekwencją silniejszych oddziaływań pomiędzy anionowymi surfaktantami i nienaładowanym polimerem [48]. Jeśli chodzi o wpływ SDS na adsorpcję GG to można zauważyć, że obecność anionowego związku powierzchniowo czynnego powoduje większy wzrost adsorpcji GG na powierzchni MnO_2 niż w obecności TX-100, ale mniejszy niż ma to miejsce w przypadku CTAB. W przypadku oddziaływania między SDS i GG dochodzi do asocjacji pomiędzy grupami hydroksylowymi GG i głowami substancji powierzchniowo czynnej [H5]. Oddziaływanie między jonowymi surfaktantami i GG może być sterowane poprzez wiązania wodorowe lub oddziaływania

hydrofobowe. W przypadku kationowego CTAB silne oddziaływanie z gumą guar potwierdzono stosując następujące metody analityczne: tensiometria, konduktometria, izotermiczne miareczkowanie kalorymetryczne, wiskozymetria i techniki AFM [143].

Badano również wpływ związków powierzchniowo czynnych na adsorpcję karagenu (Carr) na Al_2O_3 [H8]. Jak wykazano, obecność substancji powierzchniowo czynnych może spowodować zarówno zmniejszenie (w przypadku SDS) jak i zwiększenie adsorpcji Carr (w przypadku CTAB, TX-100 i ich mieszaniny). Jak wiadomo z danych literaturowych wszystkie rodzaje karagenu mogą oddziaływać z przeciwnie naładowanymi surfaktantami [144] poprzez wiązania jonowe tworząc wewnątrz- i międzycząsteczkowe mostki pomiędzy surfaktantami i grupą siarczanową D-galaktozy jak również poprzez elektrostatyczną asocjację jonów substancji powierzchniowo czynnej z pierścieniem glikozydowym innej D-galaktozy. Jednakże SDS jako związek anionowy może konkurować z karagenem o dodatnio naładowane grupy powierzchniowe tlenku metalu. Wniosek ten został potwierdzony zmniejszeniem adsorpcji Carr w obecności SDS [H8]. Spadek ten wynika ze wspomnianej wyżej adsorpcji konkurencyjnej. Ponadto, odpychanie elektrostatyczne pomiędzy polielektrolitem i surfaktantem znacznie utrudnia tworzenie wielowarstwowych kompleksów. W układzie zawierającym Carr i SDS dochodzi jedynie do adsorpcji konkurencyjnej tych substancji na tlenku glinu. Brak oddziaływań pomiędzy tymi dwoma związkami potwierdzono pomiarami napięcia powierzchniowego [H8]. Całkowicie odmienne wyniki uzyskano po dodaniu do układu adsorpcyjnego TX-100, CTAB i mieszaniny surfaktantów SDS/TX-100 i CTAB/TX-100. Obecność tych substancji powierzchniowo czynnych lub ich mieszanin powodowała wzrost adsorpcji Carr na powierzchni Al_2O_3 . W przypadku zastosowanych substancji wzrost adsorpcji Carr jest konsekwencją tworzenia się wielowarstwowych kompleksów polimer-surfaktant. Ponadto, gdy liczba centrów aktywnych na tlenku metalu jest stała, adsorpcji kompleksu składającego się z kilku makrocząsteczek polimeru związanego z kilkoma molekułami surfaktantu powoduje znaczny wzrost całkowitej ilości adsorpcji substancji polimerowej. Wśród pojedynczych surfaktantów największy wzrost adsorpcji Carr na Al_2O_3 obserwowany był w obecności kationowego CTAB [H8]. Powodowane jest to tym, że jonowe surfaktanty i przeciwnie naładowane polielektrolity wykazują silne oddziaływanie asocjacyjne podlegające przede wszystkim na oddziaływaniu elektrostatycznym pomiędzy zjonizowanymi grupami naładowanymi polimeru i głowami surfaktantu.

Analizując wpływ obecności surfaktantów na wielkość adsorpcji CS na powierzchni Al_2O_3 [H10] stwierdzono, że przeciwnie naładowane adsorbaty silnie oddziałują ze sobą

za pomocą przyciągania elektrostatycznego. W przypadku wszystkich pojedynczych surfaktantów, to SDS ma największy wpływ na adsorpcję CS. Adsorpcja kompleksów składających się z CS i SDS na powierzchni tlenku glinu została potwierdzona badaniami grubości warstwy adsorpcyjnej. Znaczne różnice pomiędzy wartościami grubości warstw adsorpcyjnych CS pod nieobecność i w obecności SDS pozwalają wyciągnąć wniosek, że istnieje więcej niż jedna pojedyncza warstwa makrocząsteczek skrobi kationowej zaadsorbowana na powierzchni tlenku glinu w obecności SDS. Jeśli chodzi o wpływ TX-100 na adsorpcję CS na Al_2O_3 to obecność tego niejonowego surfaktantu w układzie adsorpcyjnym również powoduje wzrost adsorpcji CS. Fakt ten wynika z tworzenia się kompleksów wielowarstwowych pomiędzy CS i TX-100, ale proces ten nie jest tak skuteczny, jak w przypadku SDS. Kompleksy między CS i TX-100 powstają nie w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, mogą natomiast tworzyć się np. dzięki wiązaniu wodorowemu zwłaszcza, że zarówno CS i TX-100 posiadają wiele grup hydroksylowych z atomami tlenu zawierającymi wolne pary elektronowe zdolne do tworzenia tego typu połączeń. Inny możliwy mechanizm oddziaływania między CS i TX-100 to oddziaływania hydrofobowe [138]. Adsorpcja wielowarstwowego kompleksu zawierającego CS i TX-100 na tlenku glinu także została potwierdzona wynikami badań grubości warstwy adsorpcyjnej [H10]. Wśród pojedynczych surfaktantów najmniejszy wpływ na adsorpcję CS ma CTAB. Ze względu na jego kationowy charakter, surfaktant ten może konkurować z CS o miejsca adsorpcyjne z powierzchni Al_2O_3 , a z uwagi na odpychanie elektrostatyczne pomiędzy tymi dwoma adsorbatami, tworzenie kompleksów nie jest procesem uprzywilejowanym. W układzie tym dochodzi natomiast do adsorpcji konkurencyjnej między polimerem, a substancją powierzchniowo czynną. Potwierdzają to uzyskane wyniki adsorpcyjne dla tego układu. stwierdzono bowiem nieznaczny spadek adsorpcji CS w obecności CTAB będący konsekwencją adsorpcji konkurencyjnej. Uzyskane wartości grubości warstwy adsorpcyjnej CS, w obecności i pod nieobecność CTAB są porównywalne, co także potwierdza brak występowania oddziaływań między tymi substancjami.

Omawiając efekt obecności związków powierzchniowo czynnych na wielkość adsorpcji PS na powierzchni tlenku glinu [H12], widać wyraźnie, że niejonowy TX-100 i kationowy CTAB nie mają wpływu na analizowaną wielkość. Jednakże, jest możliwe, że kationowy CTAB w niewielkim stopniu oddziałuje z anionowym PS, tworząc kompleksy elektrostatyczne w głębi roztworu. Wydaje się jednak, że proces ten nie występuje w układzie, gdy stężenie PS jest niższe niż 200 ppm. Sytuacja wygląda nieco inaczej w obecności anionowego związku powierzchniowo czynnego. Dodatek SDS do układu

adsorpcyjnego powoduje nieznaczny spadek wielkości adsorpcji PS. Spadek ten jest wynikiem adsorpcji konkurencyjnej pomiędzy PS i SDS posiadającymi ten sam ładunek. Jeśli związek powierzchniowo czynny blokuje kilka centrów aktywnych na powierzchni ciała stałego, adsorpcja PS jest mniejsza i więcej makrocząsteczek polimeru pozostaje w głębi roztworu.

Na szczególną uwagę zasługują wyniki dotyczące wpływu surfaktantów na adsorpcję β -CD na powierzchni tlenku glinu [H11]. Pierwszym ważnym wnioskiem z otrzymanych danych jest to, że wszystkie badane substancje powierzchniowo czynne wykazują niewielki wpływ na wielkość adsorpcji β -CD. Wielkość adsorpcji tego oligosacharydu w obecności wszystkich badanych surfaktantów nieznacznie wzrasta. Wzrost jest najwyższy w przypadku CTAB i TX-100, natomiast w przypadku SDS i TX-450 obserwuje się znacznie mniejszy efekt. Kształt cząsteczki β -CD charakteryzuje się tym, że na zewnątrz jest ona hydrofilowa, natomiast wnętrza ma charakter hydrofobowy, co umożliwia przenikanie cząsteczek „gościa” np. substancji powierzchniowo czynnej o odpowiedniej wielkości, kształcie i polarności do wnętrza cząsteczki β -CD. Siły wiążące, odpowiedzialne za powstawanie tych oddziaływań to: dipol-dipol, siły van der Waalsa, oddziaływania hydrofobowe, a także wiązania wodorowe [145-148]. Niestety, oddziaływania pomiędzy oligosacharydami i substancjami powierzchniowo czynnymi nie zawsze znajdują odzwierciedlenie w wynikach wielkości adsorpcji. Jeśli kompleksy inkluzyjne pomiędzy β -CD i surfaktantami charakteryzują się stechiometrią 1:1, to wzajemne oddziaływanie pomiędzy tymi dwiema substancjami nie wpływa na wyniki adsorpcji. Jednakże, jeśli kompleksy β -CD/surfaktant posiadają inną stechiometrię, na przykład 2:1 obserwuje się wzrost wielkości adsorpcji β -CD na Al_2O_3 . Wzrost ten jest wynikiem adsorpcji kompleksów składającą się z dwóch makrocząsteczek oligosacharydu i jednej molekuly surfaktantu na powierzchni tlenku metalu. Analiza danych adsorpcyjnych umożliwiła również wyciągnięcie wniosku, że w badanym układzie nie dochodzi do adsorpcji konkurencyjnej pomiędzy oligosacharydami, a związkami powierzchniowo czynnymi.

Analizując wpływ mieszanin surfaktantów na wielkość adsorpcji sacharydów, to okazuje się, że obecność mieszanin substancji powierzchniowo czynnych (SDS/TX-100, CTAB/TX-100) powoduje bardzo duży wzrost wielkości adsorpcji sacharydu [H1-H5 H8-H11]. Wzrost ten jest wynikiem tworzenia się dużej ilości kompleksów w układach zawierających mieszaninę surfaktantów i sacharyd. Jak wiadomo, mieszaniny anionowych i niejonowych surfaktantów wykazują efekt synergetyczny polegający na zwiększeniu

właściwości adsorpcyjnych, pianotwórczych i zwilżających mieszanin związków powierzchniowo czynnych, w porównaniu do układów zawierających pojedyncze surfaktanty [149]. Stwierdzono, że oddziaływania między niejonowym surfaktantem i niejonowym sacharydem są stosunkowo małe, jednak obecność innego, jonowego związku powierzchniowo czynnego powoduje wzrost tych oddziaływań [H5, H9]. Wiadomo, że w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy jonowymi substancjami powierzchniowo czynnymi powstaje wystarczająca ilość hydrofobowych miejsc adsorpcyjnych dostępnych dla niejonowych surfaktantów [150]. Warto wspomnieć, że w przypadku następujących układów: Carr/SDS/TX-100 [H8] i CS/CTAB/TX-100 [H10] nie zaobserwowano takiego efektu ponieważ anionowy SDS nie oddziałuje z Carr, jak również kationowy CTAB z CS. Niewielki wzrost wielkości adsorpcji polimerów w obecności tych mieszanin wynika z obecności TX-100, który wykazuje zdolność do zwiększania adsorpcji Carr i CS. Interesujące wyniki otrzymano również podczas badania wpływu mieszanin surfaktantów charakteryzujących się różnymi stosunkami molowymi na wielkość adsorpcji sacharydów. W przypadku adsorpcji CMC na powierzchni MnO_2 [H3, H4] najniższe wielkości adsorpcji uzyskano w obecności mieszaniny SDS/TX-100 o stosunku molowym 3:1, nieco większe w obecności mieszaniny SDS/TX-100 o stosunku molowym 1:1, a najwyższe w przypadku zastosowania mieszaniny SDS/TX-100 o stosunku molowym 1:3 [H3, H4]. Porównanie wyników uzyskanych dla mieszanin o trzech różnych stosunkach molowych SDS i TX-100 pozwala wyciągnąć wniosek, który z dwóch badanych surfaktantów jest bardziej skuteczny w zwiększaniu wielkości adsorpcji polimeru. Ponieważ mieszanina SDS/TX-100 o stosunku molowym 1:3 odpowiada za najwyższy wzrost adsorpcji sacharydu, oznacza to, że TX-100 silniej oddziałuje z makrocząsteczkami CMC niż SDS [H3, H4]. Ta obserwacja pozostaje w zgodzie z wynikami adsorpcji otrzymanymi w obecności pojedynczych związków powierzchniowo czynnych.

Pełna analiza procesu adsorpcji w badanych układach pomiarowych wymagała także określenia wpływu sacharydu na wielkość adsorpcji surfaktantów. Otrzymane dane, niepublikowane dotąd w literaturze, pozwalają uzyskać kolejny dowód na tworzenie się i adsorpcję wielowarstwowych kompleksów sacharydów i surfaktantów [H5, H8, H10]. Dowiedziono, że wielkość adsorpcji substancji powierzchniowo czynnych jest zwykle większa, gdy do układu adsorpcyjnego dodany zostanie polimer. Wynika to ze wspomnianego wcześniej tworzenia się kompleksów pomiędzy, co najmniej dwoma molekułami surfaktantu i makrocząsteczkami polimeru. Po drugie, jeśli chodzi o roztwory pojedynczych substancji powierzchniowo czynnych, to wielkość adsorpcji CTAB na powierzchni MnO_2 jest

największa, pośrednia w przypadku TX-100, a najniższa dla SDS [H5]. Wynika to z charakteru chemicznego zarówno surfaktantów, jak i ładunku powierzchni tlenku metalu. Pomiary przeprowadzono w pH=6, w którym powierzchnia dwutlenku manganu naładowana jest ujemnie z powodu dużej liczby grup MnO^- . Występowanie sił przyciągania między dodatnim CTAB, a ujemnie naładowaną powierzchnią adsorbentu powoduje, że wielkość adsorpcji tego surfaktantu jest największa. Z drugiej strony, odpychanie elektrostatyczne pomiędzy anionowym SDS i ujemnie naładowanym MnO_2 jest powodem bardzo małej adsorpcji tego surfaktantu. Ilość adsorpcji niejonowego TX-100 na powierzchni MnO_2 jest pośrednia. Mechanizm adsorpcji dwóch ostatnich surfaktantów jest nieelektrostatyczny i ma charakter wiązania wodorowego lub reakcji kwas-zasada. W przypadku adsorpcji surfaktantów na powierzchni tlenku glinu [H8, H10] sekwencja wielkości adsorpcji związków powierzchniowo czynnych zależy od wartości pH. Pod nieobecność polimeru, gdy pH jest mniejsze niż pH_{pzc} , a powierzchnia tlenku glinu ma ładunek dodatni, to anionowy SDS adsorbuje się skuteczniej niż niejonowy TX-100 i kationowy CTAB [H8]. Powodem tego jest oddziaływanie elektrostatyczne między powierzchnią adsorbentu i SDS. Sytuacja zmienia się w obecności karagenu (Carr), wówczas adsorpcja SDS maleje ze względu na występowanie adsorpcji konkurencyjnej pomiędzy tymi dwoma anionowymi adsorbatami. Należy zaznaczyć, że adsorpcja SDS w obecności Carr nie jest procesem uprzywilejowanym, w związku z tym, że polimer ten o wysokiej masie cząsteczkowej preferencyjnie adsorbuje się na powierzchni tlenku glinu w porównaniu z SDS charakteryzującym się niską masą cząsteczkową. Przyczynę tego należy upatrywać głównie w desorpcji SDS z powierzchni Al_2O_3 powodowanej przez łańcuchy Carr [H8]. Co więcej, SDS nie tworzy kompleksów z Carr, co powoduje, że adsorpcja tego surfaktantu przyjmuje tak niskie wartości. Sytuacja wygląda nieco inaczej w układach z TX-100. Adsorpcja tego surfaktantu pod nieobecność Carr jest znacznie niższa niż SDS, ale nieco większa niż CTAB. Fakt ten wynika z niejonowego charakteru TX-100. Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem adsorpcji jest wiązanie wodorowe pomiędzy grupami hydroksylowymi Al_2O_3 z grupami TX-100 lub oddziaływania kwasowo-zasadowe. Po dodaniu Carr, który ma zdolność oddziaływania z TX-100, wielkość adsorpcji surfaktantu wzrasta, co również potwierdza tworzenie się wielowarstwowych kompleksów. Jeśli chodzi o adsorpcję CTAB, to pod nieobecność polimeru jest ona bardzo niska, głównie ze względu na odpychanie elektrostatyczne między CTAB, a Al_2O_3 . Jednakże warto zauważyć, że adsorpcja tego surfaktantu jest zauważalna nawet na dodatnio naładowanej powierzchni tlenku glinu, co oznacza, że mechanizm adsorpcji na pewno nie jest elektrostatyczny. Obecność Carr powoduje znaczny wzrost

adsorpcji CTAB na Al_2O_3 , co jest wynikiem oddziaływań pomiędzy tymi dwiema substancjami wskutek których następuje formowanie się wielowarstwowego kompleksu oraz adsorpcji takiego agregatu na powierzchni tlenku metalu. Z drugiej strony, sekwencja wielkości adsorpcji surfaktantów na powierzchni tlenku glinu w pH wyższym niż pH_{pzc} znacząco się różni [H10]. Kationowy CTAB wykazuje maksymalną adsorpcję na powierzchni tlenku glinu pod nieobecność skrobi kationowej ze względu na wzajemne przyciąganie ujemnie naładowanej powierzchni tlenku metalu i grup dodatnich polimeru. Izoterma adsorpcji tego surfaktantu ma typowy kształt litery H wg klasyfikacji Giles'a i współpracowników [151], co wskazuje na wysokie powinowactwo CTAB do Al_2O_3 . Jednakże, dodatek skrobi kationowej do układu adsorpcyjnego powoduje, że adsorpcja CTAB maleje ze względu na wyżej wymieniony efekt adsorpcji konkurencyjnej. Ilość centrów aktywnych na powierzchni tlenku glinu dostępnych dla CTAB jest mniejsza w obecności polimeru, co prowadzi do zmniejszenia jego adsorpcji, a jak już wspomniano wcześniej, w układzie tym nie dochodzi do tworzenia się kompleksów polimer/surfaktant. W przypadku adsorpcji niejonowego TX-100 na powierzchni tlenku glinu pod nieobecności CS wielkość adsorpcji jest mniejsza niż ma to miejsce w przypadku CTAB, ale większa niż SDS. Uzyskaną izotermą jest krzywa w kształcie litery S wg klasyfikacji Giles'a [151], co wskazuje na kooperacyjną adsorpcję TX-100 na Al_2O_3 . Oznacza to, że część molekuł TX-100 zaadsorbowanych na początku procesu adsorpcji umożliwia stopniową asocjację z kolejnymi molekułami surfaktantu, co powoduje, że dodatkowa ilość TX-100 zostaje przyłączona do powierzchni [19]. Sytuacja ta jest nieco inna, w obecności CS. Jak wspomniano powyżej, w takich układach dochodzi do adsorpcji wielowarstwowych kompleksów polimer/surfaktant, co prowadzi do zwiększenia adsorpcji związku powierzchniowo czynnego na powierzchni ciała stałego, w obecności CS. Analiza wielkości adsorpcji SDS na tlenku glinu dowodzi, że bardzo mała ilość tego surfaktantu adsorbuje się pod nieobecność CS, co jest konsekwencją odpychania elektrostatycznego pomiędzy SDS i powierzchnią adsorbentu. Jednakże, adsorpcja tego surfaktantu zachodzi na naładowanym ujemnie tlenku glinu. Głównym mechanizmem tego procesu jest oddziaływanie między grupami hydroksylowymi z powierzchni tlenku glinu z grupami SDS za pomocą wiązania wodorowego lub oddziaływań kwasowo-zasadowych. Dodatek CS do układu powoduje bardzo duże zmiany w stosunku do dwóch układów omawianych powyżej. Można tu zaobserwować silne oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy kationowymi makrocząsteczkami i anionowym surfaktantem. Konsekwencją jest tworzenie się wielowarstwowych kompleksów pomiędzy SDS i CS.

Adsorpcja takich kompleksów powoduje wzrost wielkości adsorpcji SDS na Al_2O_3 , co jest zgodne z wyżej omawianymi wynikami.

5.2.3. Właściwości elektrokinetyczne układów sacharyd/tlenek metalu pod nieobecność i w obecności surfaktantów

Wyjaśnienie struktury podwójnej warstwy elektrycznej (pwe) w analizowanym układzie jest możliwe dzięki przeprowadzeniu pomiarów elektrokinetycznych, takich jak ładunek powierzchniowy i potencjał dzeta. Pierwsza z wymienionych wielkości służy do scharakteryzowania części zwartej pwe poprzez podanie punktu ładunku zerowego (pH_{pzc}), natomiast druga opisuje rozmytą część podwójnej warstwy elektrycznej i umożliwia wyznaczenie punktu izoelektrycznego (pH_{iep}). Jednak w literaturze analiza danych adsorpcyjnych jest bardzo rzadko poparta wynikami uzyskanymi z pomiarów elektrokinetycznych. Należy także zauważyć, że wyniki te dostarczają zwykle istotnych informacji o strukturze warstwy adsorpcyjnej. Biorąc pod uwagę powyższe fakty, zbadano strukturę warstw adsorpcyjnych układów: sacharyd/surfaktant/tlenek metalu w oparciu o wyniki uzyskane z pomiarów gęstości ładunku powierzchniowego i potencjału dzeta.

5.2.3.1. Gęstość ładunku powierzchniowego

Mając na uwadze znaczenie zjawisk elektrokinetycznych w opisywanych układach przebadano wpływ pH, obecności surfaktantów (SDS, CTAB, TX-100 i TX-405) lub ich mieszanin (SDS/TX-100, CTAB/TX-100 w stosunku molowym 1:1; 1:3 i 3:1), a także obecności wybranych sacharydów: CMC [**H1-H4**, **H6**], GG [**H5**, **H7**, **H9**], Carr [**H8**], CS [**H10**], β -CD [**H11**] i PS [**H12**] na gęstość ładunku powierzchniowego tlenku glinu [**H1-H2**, **H8-H12**] oraz dwutlenku manganu [**H3-H7**]. Analiza otrzymanych danych potwierdza po pierwsze znany fakt, że ładunek powierzchniowy Al_2O_3 i MnO_2 zależy od wartości pH roztworu. W przypadku tlenku glinu punkt ładunku zerowego (pH_{pzc}) waha się od 7,0 do 8, w zależności od zastosowanego elektrolitu podstawowego oraz jego siły jonowej. W związku z tym, przy $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ powierzchnia ciała stałego naładowana jest dodatnio, ze względu na wysokie stężenie grup AlOH_2^+ , natomiast gdy $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ powierzchnia tlenku przyjmuje ładunek ujemny pochodzących od wysokiego stężenia grup AlO^- . W przypadku dwutlenku manganu punkt ładunku zerowego wynosi około 4, co oznacza, że przy $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$

powierzchnia naładowana jest dodatnio, z powodu wysokiego stężenia grup MnOH_2^+ , ale przy $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ powierzchnię tlenku należy uznać za ujemną ze względu na wysokie stężenie grup MnO^- . Warto wspomnieć, że punkt ładunku zerowego opisuje stan, gdy sumaryczna gęstość ładunku na powierzchni jest równa zero. Dodatkowo, na podstawie pomiarów gęstości ładunku powierzchniowego istnieje także możliwość oszacowania rodzaju i stężenia powierzchniowych grup aktywnych tlenku metalu [**H1**, **H2**]. Dane te posłużyły do kompleksowej analizy mechanizmu adsorpcji sacharydów na powierzchniach tlenków metali. Stężenia poszczególnych grup, które są odpowiedzialne za wypadkową gęstość ładunku powierzchniowego zostały obliczone w oparciu o numeryczną optymalizację modelu podwójnej warstwy elektrycznej [152].

Dodatek sacharydu do zawiesiny tlenku metalu ma także duży wpływ na wartość gęstości ładunku powierzchniowego. Obecność substancji o dużej masie cząsteczkowej może powodować różne skutki. W przypadku sacharydów posiadających ujemnie naładowane grupy takich jak CMC, Carr lub PS ich obecność w układzie powoduje spadek gęstości ładunku powierzchniowego tlenku metalu, jak również przesunięcie punktu pH_{pzc} w kierunku kwasowych wartości pH [**H1-H4**, **H6**, **H8**, **H12**]. Powodem tego jest obecność w części zwartej podwójnej warstwy elektrycznej ujemnie naładowanych grup, niezwiązanych z powierzchnią adsorbentu. Powyższy spadek gęstości ładunku powierzchniowego jest tym większy im wyższe jest stężenie stosowanego sacharydu [**H2**]. Z drugiej strony, obecność w układzie adsorpcyjnym sacharydu kationowego, na przykład CS powoduje wzrost gęstości ładunku powierzchniowego tlenku metalu, czego powodem jest obecność dodatnio naładowanych grup funkcyjnych w zwartej części podwójnej warstwy elektrycznej (pwe) [**H10**]. Grupy te również nie są bezpośrednio związane z powierzchnią. W omawianym układzie adsorpcyjnym obserwuje się przesunięcie punktu ładunku zerowego w kierunku wyższych wartości pH. Stwierdzono także, że maksimum adsorpcji obserwuje się w przypadku adsorpcji polimeru jonowego na przeciwnie naładowanej powierzchni [153]. W przypadku obecności w układzie adsorpcyjnym niejonowych sacharydów na przykład GG i β -CD gęstość ładunku powierzchniowego tlenku metalu nie zmienia się, nie obserwuje się także przesunięcia punktu ładunku zerowego [**H5-H6**, **H9**, **H11**]. Fakt ten wynika z niejonowego charakteru stosowanych polisacharydów, co przekłada się na brak grup zjonizowanych mogących wpływać na wartość ładunku powierzchni.

Jeśli chodzi o wpływ związków powierzchniowo czynnych i ich mieszanin na gęstość ładunku powierzchniowego układu tlenek metalu/sacharyd to również i w tym wypadku uzyskane wyniki ściśle zależą od charakteru stosowanych substancji chemicznych, a także

od oddziaływań występujących między makrocząsteczkami sacharydów, substancji powierzchniowo czynnych i powierzchnią tlenku metalu. Jak wspomniano wcześniej, w układzie adsorpcyjnym, gdzie oprócz sacharydu i tlenku metalu obecny jest jeszcze jeden składnik - surfaktant, może dochodzić do następujących sytuacji: a) tylko jeden z tych dwóch adsorbatów (sacharyd lub surfaktant) ma powinowactwo do powierzchni, ale nie oddziałują one ze sobą nawzajem, b) tylko jeden z tych dwóch adsorbatów ma powinowactwo do powierzchni, ale mogą one oddziaływać ze sobą, c) obydwa adsorbaty sacharyd i surfaktant mają powinowactwo do powierzchni, niemniej jednak nie wykazują powinowactwa względem siebie d) zarówno sacharyd jak i związek powierzchniowo czynny mają powinowactwo do powierzchni oraz do siebie nawzajem. Procesy te mogą mieć silny wpływ na gęstość ładunku powierzchniowego tlenków metali. W większości przebadanych układów pomiarowych [**H2-H4**, **H6**, **H8**, **H12**] nie obserwuje się jednak występowania znaczących różnic między gęstością ładunku powierzchniowego tlenku metalu w obecności wybranego sacharydu i różnych surfaktantów lub ich mieszanin z gęstością ładunku powierzchniowego tlenku metalu jedynie w obecności sacharydu. Jest to dowód na to, że zwarta część podwójnej warstwy elektrycznej jest ściśle upakowana makrocząsteczkami sacharydów i że nie zawiera substancji powierzchniowo czynnych (jonowych lub niejonowych). Fakt ten, interpretowany wraz z wynikami pomiarów potencjału dzeta oznacza, że w badanych układach substancje powierzchniowo czynne nie są bezpośrednio związane z powierzchnią tlenku metalu (ładunek powierzchniowy tlenku metalu jest taki sam w obecności różnych związków powierzchniowo czynnych), ale są zaadsorbowane na powierzchni w postaci kompleksów z makrocząsteczkami sacharydów. Część surfaktantowa kompleksu znajduje się w rozmytej części podwójnej warstwy elektrycznej [**H2-H4**, **H6**, **H8**, **H12**]. Jeśli bowiem substancje powierzchniowo czynne adsorbowałyby się bezpośrednio na powierzchni tlenku metalu, skutkowało by to dużymi zmianami w wartościach gęstości ładunku powierzchniowego. Powyższy wniosek został potwierdzony pomiarami potencjału dzeta, gdzie obserwuje się znaczne różnice w wartościach potencjału elektrokinetycznego badanych układów pomiarowych w obecności surfaktantów [**H2-H4**, **H6**, **H8**, **H12**]. Na podkreślenie zasługuje fakt, że przeprowadzone badania nigdy wcześniej nie były opisywane w literaturze światowej. Wyniki te stanowią oryginalne osiągnięcie naukowe. Zastosowana nowatorska metodyka pomiarowa, polegająca na przeprowadzeniu w badanych układach zarówno pomiarów adsorpcyjnych, elektrokinetycznych, jak i wiskozymetrycznych okazała się niezwykle skuteczna w wyjaśnieniu struktury warstw adsorpcyjnych.

Co ciekawe, w układzie CMC/ Al_2O_3 , w którym dochodzi do adsorpcji konkurencyjnej pomiędzy makrocząsteczkami CMC, a molekułami związków powierzchniowo czynnych, obecność surfaktantów ma wpływ na wartość ładunku powierzchniowego (wyniki otrzymane w obecności SDS, TX-100 SDS/TX-100 znacznie się od siebie różnią) [H1]. Gdyby makrocząsteczki CMC i molekuły substancji powierzchniowo czynnych (SDS, TX-100, lub ich mieszaniny) oddziaływały z różnymi typami miejsc aktywnych na powierzchni ciała stałego, hipotetyczne wartości gęstości ładunku powierzchniowego Al_2O_3 w układzie zawierającym zarówno polimer jak i surfaktant powinny być w przybliżeniu sumą dwóch wartości: gęstości ładunku powierzchniowego Al_2O_3 jedynie w obecności CMC oraz gęstości ładunku powierzchniowego Al_2O_3 wyłącznie w obecności surfaktantu. Jednakże dane doświadczalne otrzymane dla układów, w których obecne są zarówno CMC i surfaktant są całkowicie różne, co pozwala wyciągnąć wniosek, dotyczący występowania adsorpcji konkurencyjnej.

5.2.3.2. Potencjał dzeta

W układach zawierających sacharyd, surfaktant oraz tlenek metalu występują dwa główne efekty odpowiedzialne za wartość potencjału dzeta. Pierwszym z nich jest występowanie ładunku w rozproszonej części podwójnej warstwy elektrycznej pochodzącego z dysocjacji sacharydu lub surfaktantu. Efekt ten może powodować zarówno wzrost jak i spadek potencjału dzeta w zależności od ładunku. Drugim efektem jest przesunięcie płaszczyzny poślizgu w kierunku głębi roztworu spowodowane procesem adsorpcji sacharydu lub mieszaniny sacharyd/związek powierzchniowo czynny na powierzchni ciała stałego. Proces ten skutkuje spadkiem potencjału dzeta. Wyżej wymienione efekty mogą występować jednocześnie, a wartość potencjału dzeta zależy od ilościowego wkładu każdego z nich. Stąd też określono wpływ pH, rodzaju stosowanego elektrolitu podstawowego, obecności wybranych substancji powierzchniowo czynnych (SDS, CTAB, TX-100 i TX-405) lub ich mieszanin (SDS/TX-100, CTAB/TX-100 o stosunku molowym 1:1; 1:3 i 3:1), a także obecności sacharydów: CMC [H2-H4, H6], GG [H5, H7, H9], Carr [H8], CS [H10], β -CD [H11] i PS [H12] na potencjał dzeta tlenku glinu [H2, H8-H12] i dwutlenku manganu [H3-H7]. Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że potencjał dzeta Al_2O_3 i MnO_2 silnie zależy od wartości pH roztworu. W przypadku tlenku glinu punkt izoelektryczny (pH_{iep}) mieści się w przedziale od 7,2 do 7,6, w przypadku dwutlenku manganu punkt ten wynosi

około 4. Punkt izoelektryczny to taka wartość pH, gdy potencjał dzeta=0. Jednym z czynników, który ma zasadniczy wpływ na wartość potencjału dzeta mierzonych tlenków metali jest rodzaj zastosowanego elektrolitu podstawowego [H3, H5]. Porównując wartości potencjałów dzeta MnO_2 w obecności NaCl i CaCl_2 o tej samej sile jonowej ($IS=0,01$), wartości potencjału dzeta uzyskanego w obecności CaCl_2 są większe niż uzyskane w obecności NaCl. Zjawisko to jest typowe dla elektrolitów metali dwuwartościowych i wynika z adsorpcji jonów wapnia na powierzchni tlenku metalu.

Dodatek sacharydu do suspensji tlenku metalu również silnie wpływa na potencjał dzeta układu. Podobnie jak w przypadku ładunku powierzchniowego, obecność sacharydu w układzie adsorpcyjnym może spowodować różnorakie skutki. W obecności anionowych lub niejonowych sacharydów potencjał dzeta tlenków metali obniża się oraz następuje przesunięcie punktu izoelektrycznego (pH_{iep}) w kierunku niższych wartości pH [H2-H9, H11]. Spadek potencjału dzeta jest tym wyższy, im wyższe jest stężenie używanego sacharydu [H7, H11]. Omawiany wyżej spadek jest wynikiem dwóch zjawisk: przesunięcia płaszczyzny poślizgu w kierunku głębi roztworu, spowodowanego adsorpcją sacharydów (efekt ten występuje w każdym mierzonym układzie) oraz obecności ujemnie naładowanych grup, pochodzących z dysocjacji anionowych sacharydów w rozproszonej części podwójnej warstwy elektrycznej [154] (efekt ten zachodzi w układach zawierających ujemnie naładowane sacharydy: CMC lub Carr [H2-H4, H6, H8]). Przesunięcie płaszczyzny poślizgu jest ściśle związane z grubością warstwy adsorpcyjnej. Jeśli warstwa adsorpcyjna jest grubsza i bardziej rozbudowana w kierunku głębi roztworu, przesunięcie jest większe, a co za tym idzie potencjał dzeta przyjmuje niższe wartości. Co więcej, gdy adsorbat jest naładowany, wówczas występuje odpychanie grup zjonizowanych, co również powoduje wzrost grubości warstwy adsorpcyjnej. W efekcie następuje jeszcze większe przesunięcie płaszczyzny poślizgu i spadek potencjału dzeta. W układach, w których obecne są niejonowe sacharydy, takie jak GG i β -CD [H5, H7, H9, H11] spadek potencjału dzeta tlenku metalu wynika jedynie z przesunięcia położenia płaszczyzny poślizgu w kierunku głębi roztworu. Jedyne wyjątek od powyższej reguły został zaobserwowany w układzie zawierającym skrobię kationową [H10], w którym pomimo, przesunięcia płaszczyzny poślizgu w kierunku fazy objętościowej powodującego spadek potencjału dzeta, obserwuje się niewielki wzrost wartości tego potencjału. Wzrost ten jest konsekwencją obecności dodatnio naładowanych grup w dyfuzyjnej części pwe. Ponieważ oba wymienione efekty mające wpływ na wartość potencjału dzeta mogą występować jednocześnie, końcowa wartość potencjału elektrokinetycznego zależy od ilościowego wkładu każdego z nich. Uzyskane dane wskazują,

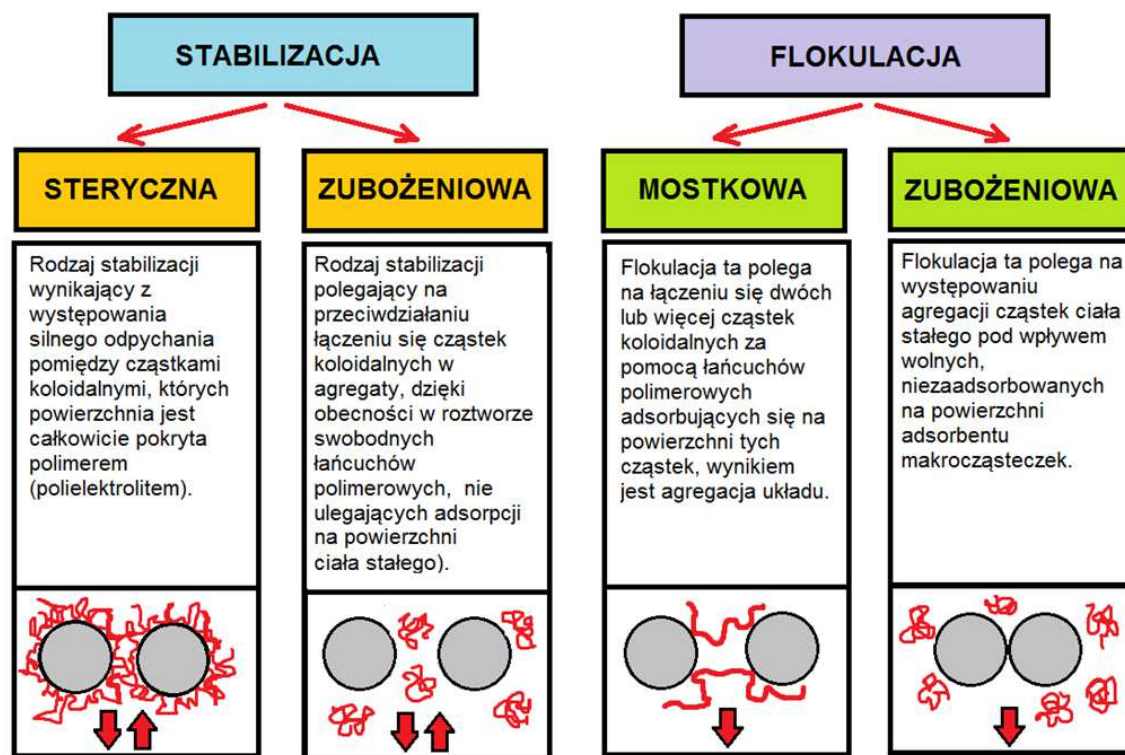
że obecność w układzie polimeru kationowego ma większy wpływ na wartość potencjału dzeta niż przesunięcie płaszczyzny poślizgu.

Tak jak w przypadku omawianych powyżej czynników również dodatek do układu adsorpcyjnego substancji powierzchniowo czynnej lub mieszaniny tych substancji wpływa na wartość potencjału dzeta. Podobnie jak w przypadku gęstości ładunku powierzchniowego, uzyskane wyniki zależą od charakteru stosowanych substancji chemicznych, a także od oddziaływań pomiędzy makrocząsteczkami sacharydów, molekułami związków powierzchniowo czynnych oraz powierzchnią tlenku metalu. W rzeczywistości potencjał dzeta w układzie tlenek metalu/sacharyd może ulec spadkowi, wzrostowi lub nie zmienić swej wartości w obecności surfaktantów lub ich mieszanin. Wniosek, jaki można sformułować na podstawie otrzymanych wyników jest taki, że potencjał dzeta przyjmuje najniższe wartości w układzie, w którym warstwa adsorpcyjna jest najgrubsza oraz wtedy, gdy w warstwie rozmytej pwe obecne są ujemnie naładowane substancje. Jeśli chodzi o konkretne przykłady, to najniższe wartości potencjału dzeta obserwowano w obecności sacharydu i mieszaniny surfaktantów zawierających anionowy i niejonowy surfaktant (SDS/TX-100) [**H2**, **H5**, **H7-H10**]. W takich warunkach, w których dwie substancje powierzchniowo czynne zapewniają silne działanie synergiczne, utworzona warstwa adsorpcyjna jest najgrubsza, a dodatkowa obecność ładunku ujemnego powoduje znaczący spadek potencjału dzeta. Interesujące wyniki uzyskano także podczas pomiarów wpływu mieszaniny surfaktantów o różnych stosunkach molowych na potencjał dzeta dwutlenku manganu [**H3**, **H4**]. Mieszaniny SDS/TX-100 różniące się stosunkiem molowym (1:3, 1:1 i 3:1) nie wykazują znaczących różnic we wpływie na wartość potencjału dzeta MnO_2/CMC . Warto jednak zauważyć, że grubsza warstwa adsorpcyjna nie musi oznaczać większej adsorpcji. Czasami ilość zaadsorbowanego sacharydu jest stosunkowo wysoka, lecz makromolekuły w warstwie adsorpcyjnej są ściśle upakowane, co skutkuje względnie niewielką grubością warstwy adsorpcyjnej, a co za tym idzie niewielkim przesunięciem płaszczyzny poślizgu, tak jak ma to miejsce w przypadku układu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CMC}/\text{TX-100}$ [**H2**]. W przypadku pojedynczych anionowych lub niejonowych substancji powierzchniowo czynnych to ich dodatek do suspensji także powoduje obniżenie potencjału dzeta układu tlenek/sacharyd, lecz obniżenie to jest mniejsze niż w obecności mieszaniny surfaktantów. W przypadku ujemnie naładowanych związków powierzchniowo czynnych spadek ten jest wynikiem zarówno obecności ujemnego ładunku w pwe, jak i przesunięcia płaszczyzny poślizgu, podczas gdy spadek potencjału dzeta w obecności niejonowych surfaktantów jest wynikiem jedynie przesunięcia płaszczyzny poślizgu [**H2-H5**, **H7**, **H11**]. Z drugiej strony wartość potencjału dzeta może ulec zwiększeniu w obecności

substancji o dodatnio naładowanych grupach, takich jak CTAB lub mieszanina CTAB/TX-100 [H5, H8, H11]. Jednak, efektowi temu towarzyszy zazwyczaj jednocześnie przesunięcie płaszczyzny poślizgu związane z adsorpcją sacharydu lub mieszaniny sacharyd/surfaktant, które powoduje jego osłabienie. Oczywiście są również takie układy sacharyd/tlenek metalu, w których dodatek surfaktantu nie powoduje zmiany potencjału dzeta [H8]. Na przykład w układzie $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Carr}$ obecność anionowego SDS nie oddziałującego z sacharydem nie wpływa na wartość potencjału elektrokinetycznego.

5.2.4. Stabilność układów sacharyd/tlenek metalu pod nieobecność i w obecności surfaktantów

Jak już wspomniano, układy koloidalne zawierające zdyspergowane tlenki metali znajdują szereg interesujących zastosowań w różnych gałęziach przemysłu [155]. Jednak ograniczeniem praktycznego zastosowania tych układów jest to, że nie są one długotrwale stabilne, co uszczupla ich możliwości aplikacyjne. Istnieją dwa podstawowe typy oddziaływań w układach koloidalnych odpowiedzialne za procesy stabilizacyjno-flokulacyjne. Są to: siły przyciągania (van der Waalsa) oraz siły odpychania. Kiedy siły przyciągania (spowodowane przez oddziaływania pomiędzy trwałymi dipolami (Keesom'a), trwałym dipolem, a dipolem indukowanym (Debye'a) oraz dipolem chwilowym i dipolem indukowanym (London'a)) są silniejsze od sił odpychających, cząstki ciała stałego przylegają do siebie, czego wynikiem jest flokulacja [156]. Wodne suspensje tlenków metali mogą być stabilizowane elektrostatycznie, jeśli zasięg sił odpychania elektrostatycznego jest większy niż sił przyciągania występujących w układzie. Jednak ten rodzaj stabilności jest stosunkowo krótkotrwały. Wiadomo, że właściwości stabilizacyjno-flokulacyjne dyspersji koloidalnych mogą być zmieniane poprzez dodatek do układu substancji posiadającej dużą masę cząsteczkową. Obecność polimeru może powodować zarówno wzrost stabilności jak i flokulację w zależności od takich czynników jak: masa cząsteczkowa polimeru, jego charakter chemiczny oraz stężenie [157].



Rys. 2. Procesy wywołane obecnością polimerów w układach koloidalnych.

Kontrola właściwości stabilizacyjno-flokulacyjnych układu wymaga znajomości nie tylko oddziaływań zachodzących na granicy faz ciało stałe-roztwór, ale także fizykochemicznych zmian stanu powierzchni międzyfazowych zachodzących w trakcie oddziaływań [158]. Obecność dodatkowego składnika organicznego w układzie ma wpływ na całkowitą energię potencjalną oddziaływań pomiędzy cząstkami stałymi. Energia ta może być interpretowana jako suma sił elektrostatycznych (przyciągania lub odpychania), przyciągających sił Londona i dyspersyjnych siły van der Waalsa, jak również oddziaływań pomiędzy warstwami zaadsorbowanymi na powierzchni cząstek, do których odnoszą się siły steryczne [159,160]. Z tego właśnie powodu zastosowanie polimerów w układach koloidalnych wymaga przeprowadzenia wielu badań eksperymentalnych. Wśród najpopularniejszych metod analitycznych wykorzystywanych do badania wpływu substancji organicznych na stabilność dyspersji tlenków metali na specjalną uwagę zasługują: spektrofotometria (określająca różnice w absorbancji w funkcji czasu), turbidymetria (podająca wskaźnik stabilności układu), ruchliwość elektroforetyczna, rozpraszanie światła, kinetyka sedymentacji, mikroskopia elektronowa, dynamiczne rozpraszanie światła i spektroskopia spinowego rezonansu elektronów [16-20,161-164].

Dotychczas w literaturze światowej pojawiły się tylko nieliczne prace dotyczące zastosowania mieszanin polimerów i związków powierzchniowo czynnych w celu uzyskiwania pożądanych właściwości stabilizacyjno-flokulacyjnych [16-20]. Powodem zainteresowania tego typu układami jest przede wszystkim ich wyższa skuteczność stabilizacyjna oraz fakt, że dodatek surfaktantu pozwala łatwo wpłynąć na konformację polimeru, co jest niezwykle istotne w procesie stabilizacji. Brakuje jednak informacji dotyczących właściwości stabilizacyjno-flokulacyjnych układów oligo-polisacharyd/surfaktant/tlenek metalu, co znacznie ogranicza ewentualne praktyczne wykorzystanie tego typu zawiesin. W związku z tym, uzyskane wyniki [H6, H7, H9, H12] stanowią oryginalne osiągnięcie naukowe.

Właściwości stabilizacyjno-flokulacyjne wodnych zawiesin MnO_2 i Al_2O_3 w obecności polimerów (CMC, GG i PS) badano spektrofotometrycznie lub turbidymetrycznie [H6, H7, H9, H12]. Do czynników mających największy wpływ na stabilność zawiesin tlenków należą: stężenie polimeru, obecność substancji powierzchniowo czynnych lub ich mieszanin (CTAB, TX-100, SDS, CTAB/TX-100 lub SDS/TX-100), pH roztworu oraz siła jonowa stosowanego elektrolitu. Pierwszym wnioskiem nasuwającym się z analizy otrzymanych danych jest to, że zawiesiny badanych tlenków metali (MnO_2 i Al_2O_3) są najmniej stabilne pod nieobecność polimerów lub mieszanin polimer/surfaktant. W przypadku pomiarów turbidymetrycznych obserwuje się zależności przepuszczania i rozpraszania światła po jego przejściu przez zawiesinę tlenku oraz określa się współczynnik stabilności (TSI). W układach mniej stabilnych wartość współczynnika stabilności jest większa. W przypadku pomiarów spektrofotometrycznych ich destabilizacja potwierdzona jest dużymi zmianami absorbancji w czasie eksperymentu, szybkim spadkiem absorbancji do poziomu bliskiemu zeru, a także stosunkowo niedużymi wartościami absorbancji. Jak opisano wcześniej, w $\text{pH}=7$, w którym prowadzono pomiary stabilizacyjno-flokulacyjne, powierzchnia dwutlenku manganu jest ujemnie naładowana (pH_{pzc} i $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 4$), wobec czego cząstki tlenku metalu odpychają się, co zapewnia tak zwaną stabilizację elektrostatyczną. Jest ona jednak zbyt mała, żeby zapewnić trwały efekt. W przypadku Al_2O_3 w $\text{pH}=7$ powierzchnia tlenku jest naładowana dodatnio (pH_{pzc} i $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 7,5$), co sprawia, że cząstki tlenku metalu również się odpychają. Odpychanie to jest także zbyt małe, aby układ był długotrwale stabilny. Gdy cząstki ciała stałego nie są stabilizowane przez polimer, łatwo opadają pod wpływem siły ciężkości. Jak wspomniano wyżej, dodatek polimeru do zawiesiny może spowodować zarówno stabilizację, jak i flokulację układu. Analizując wpływ stężenia polimeru na stabilizację zawiesin należy zauważyć, że we wszystkich badanych układach najmniejsze stężenie polimeru jest najmniej

efektywne w poprawianiu stabilności zawiesiny. Fakt ten potwierdzają największe różnice w wartościach absorpcji układów w czasie [H6, H7, H12]. Powodem tego jest stosunkowo niska adsorpcja polimeru, który w niewielkim stopniu pokrywa cząstki ciała stałego. Przekłada się to zwykle na wytworzenie warstwy adsorpcyjnej o niewielkiej grubości, która nie zapewnia trwałej stabilizacji sterycznej. Ten rodzaj stabilizacji występuje, gdy łańcuchy polimeru zaadsorbowane na cząstce adsorbentu mogą się przenikać, co powoduje odpychanie pomiędzy cząstkami i może być traktowane jako efekt entropowy. Zwiększenie stężenia segmentów polimerowych w przenikających się warstwach powoduje lokalny wzrost zarówno ciśnienia osmotycznego jak i energii swobodnej. Stabilizacja steryczna występuje często równocześnie ze stabilizacją elektrostatyczną i nazywana jest elektrosteryczną [156]. Zwiększenie stężenia polimerów, takich jak CMC i GG, powoduje wzrost stabilności układu [H6, H7]. Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem stabilizacji w tych układach jest kombinacja stabilizacji sterycznej i zubożeniowej. Ostatni z wymienionych typów stabilizacji zawiesin koloidalnych, występuje gdy wolne makrocząsteczki polimeru, które nie są zaadsorbowane na powierzchni tlenku metalu wytwarzają siły odpychania pomiędzy cząstkami, co zapobiega agregacji cząstek. Porównując wyniki otrzymane dla różnych polimerów (CMC i GG) w układzie z tlenkiem manganu można zauważyć, że wartości absorpcji uzyskane w obecności CMC są wyższe niż uzyskane w obecności GG [H6]. Oznacza to lepszą stabilność zawiesiny MnO_2 w obecności anionowego polimeru. Ujemnie naładowane grupy CMC zaadsorbowane na powierzchni tlenku metalu mogą efektywnie się odpychać, co zapewnia układowi lepszą stabilizację elektrosteryczną. Co więcej, wielkość adsorpcji CMC na powierzchni MnO_2 jest większa niż adsorpcja GG na powierzchni tego samego tlenku, co oznacza, że makromolekuły CMC łatwiej i chętniej łączą się z powierzchnią MnO_2 , niż ma to miejsce w przypadku GG. Wynikiem tej skutecznej adsorpcji jest lepsza stabilizacja zawiesiny. Analizując wpływ stężenia PS na stabilność tlenku glinu [H12], wykazano, że dodatek PS w zakresie stężeń 10-400 ppm do zawiesiny Al_2O_3 nie poprawia jej stabilności, a wręcz wpływa na jej destabilizację. Mechanizmem odpowiedzialnym za destabilizację w tym układzie jest flokulacja mostkowa. Drugi z typów flokulacji, czyli flokulacja zubożeniowa, nie może występować w tym układzie ponieważ wiązałoby się to z obecnością dużej ilości niezadsorbowanych łańcuchów polimerowych [164], czego w warunkach przeprowadzonego eksperymentu nie stwierdzono. Występowanie flokulacji mostkowej w badanym układzie potwierdzono pomiarami adsorpcyjnymi [H12]. Brak uzyskania plateau na otrzymanych izotermach adsorpcji oznacza, że w układzie nie ma znaczącej liczby wolnych makrocząsteczek polimeru, a większość z nich jest związana

z powierzchnią tlenku metalu. W takiej sytuacji głównym mechanizmem jest oczywiście flokulacja mostkowa. Badano także wpływ wysokich stężeń polisacharozy (800 ppm) na właściwości stabilizacyjno-flokulacyjne suspensji Al_2O_3 korzystając z metody spektrofotometrycznej. Zauważono, że tak wysokie stężenie tego polisacharydu powoduje poprawę stabilności układu. Mierzone wartości absorbancji ulegają jedynie nieznacznym zmianom w czasie pierwszych 200 minut eksperymentu, natomiast osiągają wartości bliskie zero dopiero po około 700 minutach, co w przypadku niższych stężeń PS następowało znacznie szybciej. Fakt wzrostu stabilności badanego układu wynika z obecności ujemnie naładowanych grup w łańcuchu PS. Grupy te nie są bezpośrednio związane z powierzchnią adsorbentu, ale znajdują się w warstwie adsorpcyjnej wytworzonej przez polimer na powierzchni tlenku metalu. Występowanie sił odpychania pomiędzy jednoimiennie naładowanymi grupami jest odpowiedzialne za wzrost stabilności.

Innym i mało zbadanym problemem jest wpływ surfaktantów na stabilność układu oligo- polisacharyd/ tlenek metalu. Uzyskane wyniki [H7, H9, H12] umożliwiają analizę wpływu surfaktantów na stabilność dwutlenku manganu [H7] i tlenku glinu [H9, H12] w obecności GG [H7, H9] lub PS [H12]. Dodatek substancji powierzchniowo czynnych lub ich mieszanin (CTAB, TX-100, SDS, CTAB/TX-100 i SDS/TX-100) powoduje w większości badanych układów poprawę stabilności suspensji. Istnieją dwa efekty odpowiedzialne za tę sytuację: wyższa adsorpcja związków wielkocząsteczkowych w obecności związków powierzchniowo czynnych oraz utworzenie wielowarstwowych kompleksów pomiędzy polimerem i surfaktantem, które mogą adsorbować się na powierzchni ciała stałego. Warstwa adsorpcyjna utworzona w obecności surfaktantu jest zwykle grubsza i bardziej rozwinięta w kierunku głębi roztworu niż ma to miejsce w układzie zawierającym jedynie polimer, co potwierdzają uzyskane wyniki grubości warstw adsorpcyjnych. Tak ukształtowana warstwa adsorpcyjna, w której cząstki ciała stałego są szczelnie pokryte kompleksami polimer/surfaktant umożliwia efektywne przenikanie się zaadsorbowanych łańcuchów polimerowych, co jak wspomniano wyżej powoduje odpychanie pomiędzy cząstkami ciała stałego i skutkuje wzrostem stabilności. Co więcej, zwiększenie stężenia segmentów polimerowych w przenikających się warstwach, spowodowane wzrostem adsorpcji polimeru w obecności surfaktantu, powoduje lokalny wzrost ciśnienia osmotycznego oraz energii swobodnej, co także przekłada się na wzrost stabilności układu. W przypadku wpływu substancji powierzchniowo czynnych na stabilność układów takich jak: GG/ MnO_2 oraz GG/ Al_2O_3 pierwszym wnioskiem z analizy otrzymanych wyników jest to, że bardziej stabilne zawiesiny charakteryzują się większą grubością warstwy adsorpcyjnej [H7, H9]. Porównanie

wyników stabilności suspensji MnO_2 w obecności surfaktantów [H7], prowadzi do wniosku, że w obecności kationowego CTAB stabilność układu MnO_2/GG wzrasta w mniejszym stopniu niż w obecności niejonowego TX-100, natomiast najwyższą stabilność obserwuje się w obecności anionowego SDS. Kationowy CTAB dodany do układu tworzy kompleksy z niejonową GG (wielkość adsorpcji GG na MnO_2 w obecności CTAB jest wysoka), ale utworzona warstwa adsorpcyjna jest cienka ze względu na przyciąganie elektrostatyczne między CTAB i MnO_2 , co nie gwarantuje długotrwałej stabilności. W przypadku niejonowego TX-100 wpływ tego surfaktantu na adsorpcję GG nie jest duży, ale utworzona warstwa adsorpcyjna jest rozbudowana w kierunku fazy ciekłej (wysokie wartości grubości warstwy adsorpcyjnej), dlatego też układ MnO_2/GG jest bardziej stabilny. Sytuacja ta jest konsekwencją lepszego przenikania się zaadsorbowanych łańcuchów polimerowych pokrywających cząstki ciała stałego, przekładającego się na wzrost stabilności. W obecności SDS wielkość adsorpcji GG jest wysoka, a co więcej, ze względu na odpychanie elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowanym związkiem powierzchniowo czynnym, a powierzchnią MnO_2 grubość warstwy adsorpcyjnej jest również bardzo duża. Tak ukształtowana warstwa adsorpcyjna zawierająca dużo polimeru i rozwinięta w kierunku głębi roztworu zapewnia najlepszą stabilność układu. Powodem tej sytuacji jest to, że szczelne pokrycie cząstek stałych kompleksami polimer/surfaktant połączone z wytworzeniem grubej warstwy adsorpcyjnej zapewnia efektywne odpychanie pomiędzy cząstkami ciała stałego z zaadsorbowanymi kompleksami, a zwiększenie stężenia segmentów polimerowych w przenikających się warstwach skutkuje wzrostem ciśnienia osmotycznego. Efektem wymienionych procesów jest wzrost stabilności układu. Biorąc pod uwagę wpływ mieszanin surfaktantów na stabilność zawiesiny MnO_2/GG można zauważyć, że dodatek do układu mieszanin surfaktantów powoduje wzrost stabilności w porównaniu do układów zawierających pojedyncze związki powierzchniowo czynne. Powodem takiego zachowania się zawiesiny MnO_2/GG jest efekt synergetyczny występujący w mieszaninach związków powierzchniowo czynnych, prowadzący zarówno do wzrostu wielkości adsorpcji polimeru w obecności mieszaniny surfaktantów, jak również do wytworzenia grubej warstwy adsorpcyjnej, rozbudowanej w kierunku głębi roztworu. Konsekwencją tego jest znaczny wzrost trwałości suspensji. Analiza stabilności układu $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GG}$ [H9] w obecności surfaktantów (CTAB, SDS i TX-100) prowadzi do podobnych wniosków. W obecności CTAB w układzie następuje bardzo duży wzrost stabilności, największy spośród pojedynczych substancji powierzchniowo czynnych dodawanych do suspensji. Potwierdzają to niewielkie zmiany absorbancji w czasie eksperymentu, jak również stosunkowo wysokie

wartości absorbancji [H9]. W obecności niejonowego TX-100, stabilność suspensji utrzymuje się na średnim poziomie, natomiast najniższe wartości osiąga kiedy anionowy SDS dodawany jest do układu adsorpcyjnego. Otrzymane wyniki, tak jak w przypadku omawianego wcześniej układu GG/surfaktant/MnO₂, są konsekwencją zarówno struktury uzyskanej warstwy adsorpcyjnej jak i wpływu poszczególnych surfaktantów na wielkość adsorpcji GG. Jeśli chodzi o wpływ mieszanin substancji powierzchniowo czynnych na stabilność suspensji Al₂O₃/GG to tutaj również widać wyraźnie, że mieszaniny surfaktantów powodują większy wzrost trwałości suspensji niż pojedyncze surfaktanty [H9], co jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami [H7].

Kolejny interesujący wniosek związany jest z wpływem surfaktantów na stabilność zawiesiny Al₂O₃/PS [H12]. W układzie tym obecność TX-100 nie ma wpływu na stabilność suspensji, co jest konsekwencją braku wpływu tego surfaktantu na adsorpcję PS na powierzchni tlenku glinu. W przypadku kationowego CTAB również nie obserwuje się zwiększenia stabilności układu. Przyczynami tego jest kationowy charakter surfaktantu utrudniający jego adsorpcję na tlenku glinu oraz to, że obecność CTAB nie wpływa na adsorpcję polisacharozy. W efekcie obserwuje się brak wpływu CTAB na właściwości stabilizacyjno-flokulacyjne suspensji tlenku glinu. Sytuacja wygląda nieco inaczej w obecności anionowego związku powierzchniowo czynnego. W takim układzie obserwowany jest wzrost stabilności. Jak można zauważyć w obecności SDS następuje nieznaczny spadek wielkości adsorpcji PS. Spadek ten jest efektem adsorpcji konkurencyjnej pomiędzy makrocząsteczkami PS i molekułami SDS posiadającymi taki sam anionowy ładunek. Jeśli związek powierzchniowo czynny blokuje kilka centrów aktywnych na powierzchni ciała stałego, adsorpcja PS jest mniejsza i część makrocząsteczek polimeru pozostaje w roztworze. Taka sytuacja prowadzi do stabilizacji zubożeniowej dzięki makrocząsteczkom polimeru niezwiązanym z powierzchnią. Ponieważ adsorpcja SDS na tlenku glinu w przy pH=6 odbywa się w oparciu o mechanizm elektrostatyczny, proces ten powoduje zobojętnienie ujemnie naładowanych grup SDS zmniejszając możliwość stabilizacji sterycznej.

5.3. Podsumowanie najważniejszych osiągnięć związanych z prezentowanym cyklem publikacji

Przedstawione powyżej omówienie właściwości adsorpcyjnych, elektrokinetycznych i stabilności układów sacharyd/surfaktant/tlenek metalu wraz z szczegółowym opisem znajdującym się w prezentowanym cyklu publikacji naukowych [H1-H12] pozwalają wyciągnąć szereg interesujących wniosków, stanowiących często oryginalne osiągnięcia naukowe. Do najważniejszych z nich należą:

- opracowanie efektywnej metody analizy adsorpcji i struktury utworzonej warstwy adsorpcyjnej w układzie sacharyd/surfaktant/tlenek metalu, polegającej na oszacowaniu wielkości adsorpcji sacharydu w obecności surfaktantu na powierzchni tlenku metalu, określeniu grubości warstwy adsorpcyjnej oraz scharakteryzowaniu jej struktury poprzez wyznaczenie gęstości ładunku powierzchniowego i potencjału dzeta układu. Omówiona metodyka analityczna nie była do tej pory stosowana do analizy układu sacharyd/surfaktant/tlenek metalu.
- określenie wpływu surfaktantów na kinetykę adsorpcji wybranych sacharydów na powierzchniach tlenków metali. Otrzymane wyniki wskazują, że równowaga adsorpcyjno-desorpcyjna w układach zawierających sacharyd, związek powierzchniowo czynny i tlenek metalu ustala się dużo wolniej niż w układach nie posiadających w swoim składzie surfaktantów. Powodem tego są liczne rekonformacje zachodzące na powierzchni adsorbentu. Na podkreślenie zasługuje fakt, że niniejsze zagadnienie nie było nigdy wcześniej szczegółowo badane, w związku z czym uzyskane wyniki charakteryzują się wysokim wskaźnikiem nowości naukowej.
- scharakteryzowanie wpływu obecności jonowych i niejonowych surfaktantów (i ich mieszanin) na wielkość adsorpcji wybranych sacharydów na powierzchniach tlenków metali. Jak wynika z przeprowadzonych badań, obecność związków powierzchniowo czynnych może mieć różnoraki wpływ na wielkość adsorpcji sacharydów na tlenkach metali. W omawianych układach obserwuje się zarówno wzrost jak i spadek wielkości adsorpcji sacharydu. Istnieją również układy, w których dodatek substancji powierzchniowo czynnej nie wpływa na wielkość adsorpcji sacharydu. Powodem tak odmiennego

zachowania się badanych substancji jest najczęściej ich charakter chemiczny oraz różne powinowactwo do powierzchni adsorbentu. Przedstawione wyniki nie były nigdy wcześniej opublikowane w literaturze światowej i stanowią oryginalne osiągnięcie naukowe.

- wyznaczenie wpływu obecności sacharydów na wielkość adsorpcji surfaktantów na powierzchniach tlenków metali. Tak jak w przypadku omawianym powyżej, zaobserwowano różny wpływ obecności sacharydów na proces adsorpcji związków powierzchniowo czynnych, co także jest ściśle związane z charakterem chemicznym analizowanych substancji i sposobem ich oddziaływania z powierzchnią tlenku metalu. Otrzymane wyniki uzupełniły lukę literaturową dotyczącą niniejszej tematyki.
- oszacowanie wpływu surfaktantów na grubość warstwy adsorpcyjnej układu sacharyd/tlenek metalu. Przeprowadzone badania dowiodły, że w większości badanych układów dochodzi do adsorpcji na powierzchni ciała stałego wielowarstwowych kompleksów sacharyd/surfaktant, co powoduje znaczny wzrost grubości warstewek adsorpcyjnych w obecności związku powierzchniowo czynnego. Niniejsze wyniki również stanowią pionierski wkład w badania nad procesem adsorpcji oligo- i polisacharydów.
- scharakteryzowanie procesu tworzenia się kompleksów sacharyd/surfaktant w wodnym roztworze elektrolitu. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie krytycznych stężeń asocjacji i micelizacji surfaktantu w obecności polimeru, jak również określenie punktu wysycenia sacharydu związkiem powierzchniowo czynnym. Otrzymane wartości okazały się bardzo pomocne w analizie danych adsorpcyjnych w układach sacharyd/surfaktant/tlenek metalu.
- wyznaczenie wpływu obecności sacharydów i surfaktantów na gęstość ładunku powierzchniowego oraz potencjał dzeta Al_2O_3 i MnO_2 . Przeprowadzone badania jednoznacznie wskazały, że jedynie jonowe sacharydy mają zdolność wpływania na wartość gęstości ładunku powierzchniowego tlenku metalu z powodu obecności w warstwie zwartej zdysocjowanych grup niezwiązanych z powierzchnią adsorbentu. Jeśli chodzi o wpływ kompleksów sacharyd/surfaktant na wartość gęstości ładunku powierzchniowego to uzyskane wyniki potwierdziły, że substancje powierzchniowo czynne zwykle nie łączą się bezpośrednio z powierzchnią ciała stałego, ale związane w kompleksy z sacharydami lokują się w wyższych warstwach podwójnej warstwy

elektrycznej, co zostało potwierdzone badaniami potencjału dzeta. Wykazano także, że adsorpcja sacharydów lub wielowarstwowych kompleksów sacharyd/surfaktant silnie wpływa na wartość potencjału dzeta badanych tlenków, co jest efektem odsunięcia płaszczyzny poślizgu w kierunku głębi roztworu oraz obecności grup naładowanych w rozmytej części podwójnej warstwy elektrycznej. Uzyskane dane analizowane razem z wynikami uzyskanymi z pomiarów potencjału elektrokinetycznego pozwoliły na dokładne scharakteryzowanie struktury warstwy adsorpcyjnej w układzie sacharyd/surfaktant/tlenek metalu, co jest nowatorskim i bardzo istotnym osiągnięciem naukowym.

- scharakteryzowanie właściwości stabilizacyjno-flokulacyjnych układów: sacharyd/surfaktant/tlenek metalu. Dowiedziono, że w układach w których obecność surfaktantu powoduje wzrost wielkości adsorpcji sacharydu, dodatek związku powierzchniowo powoduje także wzrost stabilności zdyspergowanych suspensji sacharyd/tlenek metalu. Powodem tego jest szczelne pokrycie cząstek stałych kompleksami polimer/surfaktant połączone z wytworzeniem grubej warstwy adsorpcyjnej. Zapewnia to efektywne odpychanie pomiędzy cząstkami ciała stałego oraz zwiększenie stężenia segmentów polimerowych w przenikających się warstwach, co z kolei skutkuje wzrostem ciśnienia osmotycznego. Efektem wymienionych procesów jest wzrost stabilności układu. Biorąc pod uwagę fakt braku danych literaturowych dotyczących wpływu surfaktantów na właściwości stabilizacyjno-flokulacyjnych układów: sacharyd/tlenek metalu otrzymano innowacyjne wyniki, o bardzo dużym potencjale aplikacyjnym.

6. Inne osiągnięcia naukowo – badawcze

Mój dotychczasowy dorobek naukowy przedstawia się następująco:

- łączna liczba wszystkich publikacji naukowych – **35**
- liczba artykułów w czasopismach znajdujących się w bazie JRC – **24**
 - sumaryczny IF – **47,384**
- liczba artykułów po doktoracie w czasopismach znajdujących się w bazie JRC – **20**
 - sumaryczny IF – **43,545**

- liczba artykułów objętych rozprawą w czasopismach znajdujących się w bazie JRC – **12**
 - sumaryczny IF – **32,266** (w tym: jedna praca z IF>4, cztery prace z IF>3, cztery prace z IF>2 oraz trzy prace z IF>1,5).

Sumaryczna liczba cytowań tych publikacji wynosi **142**, sumaryczna liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań jest równa **114**, natomiast indeks Hirsha wynosi **8** (dane z dnia 14.10.2015 r.).

Wyniki swoich badań prezentowałam na dziewiętnastu konferencjach naukowych: sześciu krajowych i trzynastu międzynarodowych, gdzie zaprezentowałam czternaście wystąpień ustnych (dziesięć komunikatów i dwa wykłady) oraz dziewiętnaście posterów.

Na zaproszenie edytorów czasopism o zasięgu międzynarodowym znajdujących się w bazie JCR wykonałam dziewięć recenzji artykułów dotyczących właściwości adsorpcyjnych lub elektrokinetycznych polimerów oraz związków powierzchniowo czynnych. Przygotowałam recenzje naukowe dla następujących czasopism: RSC Advances (3 recenzje), Materials Chemistry and Physics (2 recenzje), Fibers and Polymers (1 recenzja), Separation Science and Technology (1 recenzja), Reactive and Functional Polymers (1 recenzja), Croatica Chemica Acta (1 recenzja) oraz Cellulose (1 recenzja).

Odbyłam cztery staże naukowe: dwa krajowe (w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze oraz w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Chemii Środowiska, Zespół Chemii i Radiochemii Środowiska) oraz dwa zagraniczne (w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych (ZIBJ) w Dubnej w Rosji oraz w Instytucie Chemii Powierzchni im. O.O. Chuiko Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie). Ostatni z wymienionych staży trwał dwa miesiące. Obecnie prowadzę współpracę naukową zarówno z naukowcami Instytutu Chemii Powierzchni UAN w Kijowie, jak i Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze oraz pracownikami Zakładu Inżynierii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu.

Kierowałam projektem badawczym MNiSW nr N N204 090438 zatytułowanym: „Badanie właściwości adsorpcyjnych i elektrokinetycznych układu: polisacharyd /surfaktant/elektrolit/tlenek metalu”, realizowanym w latach 2010-2013 w Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

W czasie pracy na stanowisku asystenta i adiunkta na Wydziale Chemii UMCS prowadziłam wykłady, konwersatoria, seminaria oraz ćwiczenia laboratoryjne dla studentów Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Byłam promotorem dwudziestu siedmiu

prac licencjackich i jednej magisterskiej. Opiekowałam się także siedemnastoma studentami wykonującymi swoje prace magisterskie w Zakładzie Radiochemii i Chemii Koloidów.

W ramach popularyzacji nauki współorganizowałam liczne prezentacje Zakładu Radiochemii i Chemii Koloidów na Drzwiach Otwartych Wydziału Chemii UMCS, brałam także udział w VII Lubelskim Festiwalu Nauki oraz opracowałam i wygłosiłam piętnastogodzinny cykl wykładów ogólnouniwersyteckich dotyczących gemmologii, zakończony publikacją książkową. Jestem też pomysłodawcą i współautorem podręcznika akademickiego poświęconego radiochemii.

7. Spis pozostałych publikacji naukowych

7a. Publikacje przed doktoratem

Zastosowałam następujące oznaczenia: A – prace opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora (nazwisko rodowe **Opala Mazur**), znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JRC), C – prace opublikowane przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie Journal Citation Reports.

- [A1] S. Chibowski, M. Wiśniewska, **E. Opala Mazur**, The effect of temperature on the adsorption and conformation of polyacrylic acid macromolecules at the ZrO_2 - polymer solution interface, Powder Technology, 141 (2004) 12-19.
IF₂₀₀₄=0,986
- [A2] S. Chibowski, M. Paszkiewicz, **E. Opala Mazur**, Investigation of the structure of polyethylene glycol (PEG) layers adsorbed at the alumina - polymer solution interface, Adsorption Science and Technology, 22 (2004) 385-392.
IF₂₀₀₄=0,571
- [A3] S. Chibowski, J. Patkowski, **E. Opala Mazur**, Adsorption of commercial, filtrated and fractionated polyethylene oxide on hematite, Materials Chemistry and Physics, 92 (2005) 519-525.
IF₂₀₀₅=1,136
- [A4] S. Chibowski, **E. Opala Mazur**, J. Patkowski, The influence of ionic strength on an adsorption and electrokinetical properties of dispersed aluminum oxide in a presence of polyacrylic acid, Materials Chemistry and Physics, 93 (2005) 262-271.
IF₂₀₀₅=1,136

- [C1] S. Chibowski, J. Patkowski, **E. Opala Mazur**, The influence of a degree of purification of polyethylene oxide on its adsorption and conformation on hematite, *Annals of the Polish Chemical Society*, ISBN 83-901844-8-6 (2003) 980-985.
- [C2] S. Chibowski, J. Patkowski, **E. Opala Mazur**, Wpływ rodzaju i stopnia oczyszczenia polimeru niejonowego na wielkość adsorpcji i jego konformację na powierzchni tlenków metali, *XLVI Zjazd PTChem i SITPChem*, ISBN 83-901844-7-8 (2003) 609-614.
- [C3] J. Patkowski, S. Chibowski, **E. Opala Mazur**, Adsorption of filtrated and fractionated polyethylene oxide onto monodispersed silica, *IX Polish Ukrainian Symposium and Polish-Ukrainian-Russian Workshop, Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications*, ISBN 83-227-2426-8 (2005) 220-222.

7b. Publikacje po doktoracie

Zastosowałam następujące oznaczenia: B – prace opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JRC), D – prace opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie Journal Citation Reports.

- [B1] S. Chibowski, **E. Grządka**, J. Patkowski, Comparison of the influence of a kind of electrolyte and its ionic strength on the adsorption and electrokinetic properties of the interface: polyacrylic acid/MnO₂/electrolyte solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 326 (2008) 191-203.
IF₂₀₀₈=1,926
- [B2] **E. Grządka**, S. Chibowski, Influence of a kind of electrolyte and its ionic strength on the conformation changes of polyacrylic acid during its coming from the bulk solution to the surface of MnO₂, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 42 (2008) 47-56.
IF₂₀₀₈=--, IF₂₀₁₃=0,86^e
- [B3] S. Chibowski, **E. Grządka**, J. Patkowski, Influence of a type of electrolyte and its ionic strength on the adsorption and the structure of adsorbed polymer layer in the system: polyacrylic acid/SiO₂, *Croatia Chemica Acta*, 82 (2009) 623-631.
IF₂₀₀₉=0,805

^a Najnowszy dostępny IF.

- [B4] S. Chibowski, J. Patkowski, **E. Grządka**, Adsorption of polyethylenimine and polymethacrylic acid onto synthesized hematite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 329 (2009) 1-10.
IF₂₀₀₉=3,019
- [B5] **E. Grządka**, S. Chibowski, Influence of a kind of electrolyte and its ionic strength on the adsorption and zeta potential of the system: polyacrylic acid/MnO₂/electrolyte solution, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 43 (2009) 31-42.
IF₂₀₀₈=--, IF₂₀₁₃=0,86^a
- [B6] M. Wiśniewska, **E. Grządka**, B. Mendrek, Influence of the solid type on the adsorption mechanism of nonionic polymers in the metal oxide/water solution system- temperature effect, *Powder Technology*, 246 (2013) 682-688.
IF₂₀₁₃=2,269
- [B7] M. Wiśniewska, T. Urban, **E. Grządka**, V. Gun'ko, V. Zarko, Comparison of adsorption affinity of polyacrylic acid for surfaces of mixed silica-alumina, *Colloid and Polymer Science*, 292 (2014) 699-705.
IF₂₀₁₄=2,410
- [B8] I. Polowczyk, A. Bastrzyk, T. Kozlecki, **E. Grządka**, Z. Sadowski, Calcium carbonate mineralization. Part ii: Effect of poly(ethylene glycol) and block copolymers molecular weight on formation of precipitate, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 51 (2015) 587-600.
IF₂₀₁₃=0,86^a
- [D1] S. Chibowski, **E. Grządka**, J. Patkowski, E. Skwarek, M. Wiśniewska, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii jądrowej i radiometrii, Wydawnictwo Naukowe UMCS, Lublin, (2010), ISBN 978-83-227-3196-3.
- [D2] M. Wiśniewska, S. Chibowski, T. Urban, **E. Grządka**, Badania stabilności suspensji tlenku glinu (III) w obecności poliakryloamidu z wykorzystaniem metody spektrofotometrycznej, *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, edytor: Z. Hubicki, ISBN 978-83-227-3227-4 (2011) 652-655.
- [D3] **E. Grządka**, Wybrane zagadnienia z gemmologii, nauki o kamieniach szlachetnych i ozdobnych, Wydawnictwo Naukowe UMCS, Lublin, ISBN 978-83-7784-034-4 (2011).
- [D4] M. Paszkiewicz, **E. Grządka**, S. Chibowski, Mechanizm adsorpcji związku wielkocząsteczkowego na powierzchni tlenku tytanu w obecności i pod nieobecność jonowych surfaktantów, *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, edytor: Z. Hubicki, ISBN 978-83-7784-086-3 (2012) 591-594.
- [D5] **E. Grządka**, Wpływ kolejności dodawania składników na wielkość adsorpcji surfaktantów na powierzchni MnO₂ w obecności gumy guar, *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, edytor: Z. Hubicki, ISBN 978-83-937272-0-9 (2013) 797-800.

- [D6] **E. Grządka**, Wpływ kolejności dodawania składników na wielkość adsorpcji gumy guar na powierzchni MnO_2 w obecności związków powierzchniowo czynnych, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, edytor: Z. Hubicki, ISBN 978-83-937272-0-9 (2013) 801-804.
- [D7] M. Paszkiewicz **E. Grządka**, Mechanizm adsorpcji polimeru w układzie mieszanym: polimer-polimer na granicy faz Al_2O_3 / roztwór, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, edytor: Z. Hubicki, ISBN 978-83-937272-0-9 (2013) 805-808.
- [D8] **E. Grządka**, K. Szymczyk, M. Paszkiewicz, Wpływ surfaktantów na stabilność układu β -cyklodekstryna/tlenek glinu, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, edytor: Z. Hubicki, ISBN 978-83-939465-5-6 (2015) 695-697.

8. Podsumowanie dorobku naukowego

publikacje	całkowita liczba publikacji – 35	całkowita liczba publikacji z bazy JRC – 24 $\Sigma_{IF} - 47,384$	liczba publikacji przed doktoratem z bazy JRC – 4 $\Sigma_{IF} - 3,829$	liczba publikacji po doktoracie z bazy JRC – 20 $\Sigma_{IF} - 43,545$	liczba publikacji objętych rozprawą z bazy JRC – 12 $\Sigma_{IF} - 32,266$
		całkowita liczba publikacji spoza bazy JRC – 11	liczba publikacji przed doktoratem spoza bazy JRC – 3	liczba publikacji po doktoracie spoza bazy JRC – 8	liczba publikacji objętych rozprawą spoza bazy JRC – 0
	inne	sumaryczna liczba cytowań – 142 sumaryczna liczba cytowań bez autocytowań – 114 Indeks Hirscha – 8		recenzje prac w czasopiśmie międzynarodowych – 10	
konferencje	całkowita liczba konferencji – 19	wystąpienia ustne		postery	
		przed doktoratem – 3 (3xkomunikat) w tym na konferencjach międzynarodowych – 2	po doktoracie – 11 (2xwykład, 9xkomunikat) w tym na konferencjach międzynarodowych – 6	przed doktoratem – 3 w tym na konferencjach międzynarodowych – 3	po doktoracie – 16 w tym na konferencjach międzynarodowych – 11
dydaktyka	typy prowadzonych zajęć			opieka naukowa nad studentami	
	wykłady – 2 cykle po 15 h konwersatoria – 1 laboratoria – 8 seminaria – 3			promotor 27 prac dyplomowych opiekun 17 prac magisterskich promotor 1 pracy magisterskiej	
staże naukowe	krajowe			zagraniczne	
	➤ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu ➤ Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Chemii Środowiska, Zespół Chemii i Radiochemii Środowiska			➤ Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych (ZIBJ) w Dubnej w Rosji ➤ Instytut Chemii Powierzchni im. O.O. Chuiko Ukraińskiej Akademii Nauk w Kijowie	
Inne	kierownik projektu badawczego własnego MNiSW nr N N204 090438	współpraca naukowa: ośrodek zagraniczny – 1 ośrodki krajowe – 2		członek komitetu Organizacyjnego VII Krajowej Konferencji Radiochemii i Chemii Jądrowej	

9. Literatura

- [1] K. Shirahama, Polymer–Surfactant System, In: J.C.T. Kwak (ed), Marcel Dekker, New York, 1998.
- [2] G. Olofsson, W. Loh, J. Braz. Chem. Soc. 20 (2009) 577-593.
- [3] C. Damas, T. Leprince, T.H.V. Ngo, R. Coudert, Colloid Polym. Sci. 286 (2008) 999-1007.
- [4] J. Lee, Y. Moroi, Langmuir 20 (2004) 4376-4379.
- [5] N.V. Sastry, P.N. Dave, J. Surfactants Deterg. 4 (1999) 459-472.
- [6] V.J. Sovilj, L.B. Petrović, Carbohydr. Polym. 64 (2006) 41-49.
- [7] D.E. Goddard, J. Colloid Interface Sci. 256 (2002) 228-235.
- [8] D.E. Goddard, Application of polymer-surfactant systems in: D.E. Goddard (ed.), Interactions of surfactants with polymers and proteins, Boca Raton, FL: CRC Press, 1993, pp. 395-413.
- [9] P.J. Harbour, D.R. Dixon, P.J. Scales, Colloids Surf. A. 295 (2007) 38-48.
- [10] E.D. Goddard in: E.D. Goddard, K.P. Ananthapadmanabhan (eds.), Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993. p. 171.
- [11] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, Surfactants and polymers in aqueous solution, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1998.
- [12] D.J. Jobe, V.C. Reinsborough, S.W. Wetmore, Langmuir 11 (1995) 2476-2479.

- [13] V. Tolstoguzov, Orig. Life Evol. Biosph 34 (2004) 571-597.
- [14] V. Tolstoguzov, Food Hydrocolloids 18 (2004) 873-877.
- [15] Q. Liu, Y. Zhang, J.S. Laskowski, Int. J. Miner. Process. 60 (2000) 229-245.
- [16] P. Somasundaran, X. Yu, S. Krishnakumar, Colloids Surf. A. 133 (1998) 125-133.
- [17] A. Fan, P. Somasundaran, N.J. Turro, Colloids Surf. A. 146 (1999) 397-403.
- [18] H. Terayama, K. Okumura, K. Sakai, K. Torigoe, K. Esumi, Colloids Surf. A. 20 (2001) 73-77.
- [19] L. Besra, D.K. Sengupta, S.K. Roy, P. Ay, Int. J. Miner. Process. 66 (2002) 1-28.
- [20] A. Şakar-Deliormanlı, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 611-618.
- [21] J. Wang, P. Somasundaran, J. Colloid Interface Sci. 291 (2005) 75-83.
- [22] M. Pawlik, J.S. Laskowski, A. Ansari, J. Colloid Interface Sci. 260 (2003) 251-258.
- [23] V.D. Prajapati, P.M. Maheriya, G.K. Jani, H.K. Solanki, Carbohydr. Polym. 105 (2014) 97-112.
- [24] H. Beiginejad, A. Bagheri, L.S. Yekta, Z. B. Nojini, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 67 (2010) 247-252.
- [25] M. Singh, R. Sharma, U.C. Banerjee, Biotechnol. Adv. 20 (2002) 341-59.
- [26] G. Crini, Prog. Polym. Sci. 30 (2005) 38-70.
- [27] J. Wang, P. Somasundaran, D.R. Nagaraj, Miner. Eng. 18 (2005) 77-81.
- [28] S.N.D. Lal, C.J. O'Connor, L. Eyres, Adv. Colloid Interface Sci. 123 (2006) 433-437.
- [29] Y. Kawamura, Guar gum - Chemical and Technical Assessment, prepared for the 69th JECFA (Joint Expert Panel for Food Additives), 2008.
- [30] S.M. Hashemianzadeh, A.A. Rafati, Z.B. Nojini, Monatsh. Chem. 139 (2008) 763-771.
- [31] A.A. Rafati, S.M. Hashemianzadeh, Z.B. Nojini, M.A. Safarpour, J. Mol. Liq. 135 (2007) 153-157.
- [32] M. Benkö, R. Tabajdi, Z. Király, J. Therm. Anal. Calorim. 112 (2013) 969-976.
- [33] J.J. Scheibel, J. Surfactants Deterg. 7(2004) 319-328.
- [34] H. Pan, C. Yang, Z. Wei, J. Jiang, J. Forestry Res. 17 (2006) 298-300.
- [35] I. Chakraborty, P.K. Malik, S.P. Moulik, J. Nanoparticle Res. 8 (2006) 889-897.
- [36] P.S.C. Prete, S.V.P. Malheiros, N.C. Meirelles, E. de Paula, Biophys. Chem. 97 (2002) 1-5.
- [37] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Mater. Sci. Technol. 11 (1994) 84-87.
- [38] P. Somasundran, B. Markovic, S. Krishnakumar, X. Yu, Handbook of Surface and Colloid Chemistry, In: K.S. Birdi (ed), CRC Press, Boca Raton, FL, 1997, pp 127-192.
- [39] B.P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, D.K. Sengupta, J. Mater. Sci. 39 (2004) 2437-2442.
- [40] Y. Liu, H-X. He, Microporous Mesoporous Mater. 165 (2013) 27-31.
- [41] W. Trzebiatowski, Chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa, 1979.
- [42] E. Iamazaki, D. de Britto, C. Schmidt, S. Campana Filho, M. Neumann, Colloid Polym. Sci. 283 (2004) 33-40.
- [43] D. Shen, S. Li, W. Li, X. Zhang, L. Wang, Microchem. J. 71 (2002) 49-55.
- [44] D.J. Jobe, V.C. Reinsborough, S.W. Wetmore, Langmuir 11 (1995) 2476-2479.
- [45] Q. Lu, D. Chen, X. Jiao, Chem. Mater. 17 (2005) 4168-4173.
- [46] B.M. Moudgil, T.S. Prakash, Colloids Surf. A. 133 (1998) 93-97.
- [47] T. Nylander, Y. Samoshina, B. Lindman, Adv. Colloid Interface Sci. 123-126 (2006) 105-123.
- [48] R. Nagarajan, Polymer-Surfactant Interactions, In "New Horizons: Detergents for the New Millennium Conference Invited Papers", American Oil Chemists Society and Consumer Specialty Products Association, Fort Myers, Florida, 2001.
- [49] M.N. Jones, J. Colloid Interface Sci. 23 (1967) 36-42.
- [50] H. Bao, L. Li, L.H. Gan, H. Zhang, Macromolecules 41 (2008) 9406-9412.
- [51] M. Vinceković, M. Bujan, I. Šmit, N. Filipović-Vinceković, Colloids Surf. A. 255 (2005) 181-191.
- [52] M.S. Bakshi, I. Kaur, Colloids Surf. A. 224 (2003) 185-197.
- [53] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlstrom, J. Phys. Chem. 95 (1991) 3370-3376.
- [54] B. Persson, A. Hugerth, N. Caram-Lelham, L.O. Sundelof, Langmuir 16 (2000) 313-317.
- [55] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, Chichester, John Wiley & Sons, 1998.
- [56] P. Hansson, Langmuir 17 (2001) 4167-4180.
- [57] N. Caram-Lelham, L.O. Sundelöf, Int. J. Pharm. 115 (1995) 103-111.
- [58] P. Sehgal, T. Mizuki, H. Doe, R. Wimmer, K.L. Larsen, D.E. Otzen, Colloid Polym. Sci. 287 (2009) 1243-1252.
- [59] R. Guo, X.J. Zhu, X. Guo, Colloid Polym. Sci. 281 (2003) 876-881.
- [60] T. Okubo, H. Kitano, N. Ise, J. Phys. Chem. 80 (1976) 2661-2664.
- [61] Y. Zhou, H. Yu, L. Zhang, J. Sun, L. Wu, Q. Lu, L. Wang, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 61 (2008) 259-264.
- [62] A.J.M. Valente, C.J.S. Dinis, R.F.P. Pereira, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, Port. Electrochem. Acta. 24 (2006) 129-136.

- [63] A.A. Rafati, F. Safatian, *Phys. Chem. Liq.* 46 (2008) 587-598.
- [64] J. Li, C. Zhao, J. Chao, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 62 (2008) 325-331.
- [65] N. Fonasaki, S. Ishikawa, S. Hirota, *Anal. Chim. Acta.* 555 (2006) 278-285.
- [66] B. Tang, X. Wang, G. Wang, Ch. Yu, Zh. Chen, *Talanta* 69 (2006) 113-120.
- [67] H. Mwakibete, R. Cristantino, D.M. Bloor, E. Wyn-Jones, J.F. Holzwarth, *Langmuir* 11 (1995) 57-60.
- [68] U.R. Dharmawardana, S.D. Christian, E.E. Tucker, R.W. Taylor, J.F. Scamehorn, *Langmuir* 9 (1993) 2258-2263.
- [69] L.D. Wilson, R.E. Verrall, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 480-488.
- [70] Y. Wang, K. Kimura, L.P. Dubin, W. Jaeger, *Macromolecules* 33 (2000) 3324-3331.
- [71] V.G. Babak, G.A. Vikhoreva, I.G. Lukina, *Colloids Surf. A.* 128 (1997) 75-89.
- [72] H. Lange, Wechselwirkung zwischen Natriumalkylsulfaten und Polyvinylpyrrolidon in wäßrigen Lösungen, *Kolloid Z Z Polym.* 243 (1971) 101-109.
- [73] A. Bahramian, R.K. Thomas, J. Penfold, *J. Phys. Chem. B.* 118 (2014) 2769-2783.
- [74] C.D. Bain, P.M. Claesson, D. Langevin, R. Meszaros, T. Nylander, C. Stubenrauch, S. Titmuss, *Adv. Colloid Interface Sci.* 155 (2010) 32-49.
- [75] M.S. Rodriguez-Cruz, M.J. Sanchez-Martin, M. Sanchez-Camazano, *Chemosphere* 61 (2005) 56-64.
- [76] L. Sepulveda, J. Cortes, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5322-5324.
- [77] Y. Rharbi, M.A. Winnik, *Adv. Colloid Interface Sci.* 89-90 (2001) 25-46.
- [78] J.C. Roy, M.D. Islam, G. Aktaruzzaman, *J. Surfact. Deterg.* 17 (2014) 231-242.
- [79] A. Wangsakan, P. Chinachoti, D.J. McClements, *Langmuir* 20 (2004) 3913-3919.
- [80] V. Bravo Rodríguez, E. Jurado Alameda, J.F. Martínez Gallegos, A. Reyes Requena, A.I. García López, *Colloids Surf. B.* 65 (2008) 92-97.
- [81] V. Tomašić, A. Tomašić, N. Filipović-Vincenković, *J. Colloid Interface Sci.* 256 (2002) 462-471.
- [82] T. Yin, M. Qin, Y. Yang, P. Zheng, D. Fan, W. Shen, *Soft Matter.* 10 (2014) 4126-4136.
- [83] Y. Saito, H. Ueda, M. Abe, T. Sato, S. D. Christian, *Colloids Surf. A.* 135 (1998) 103-108.
- [84] J.W. Park, H.J. Song, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6454-6458.
- [85] Y. Bai, G-Y. Xu, X. Xin, H-Y. Sun, H-X. Zhang, A-Y. Hao, X-D. Yang, L. Yao, *Colloid Polym. Sci.* 286 (2008) 1475-1484.
- [86] H. Gharibi, S. Jalili, T. Rajabi, *Colloids Surf. A.* 175 (2000) 361-369.
- [87] G. González-Gaitano, A. Crespo, G. Tardajos, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 1869-1879.
- [88] G. Nelson, I.M. Warner, *Carbohydr. Res.* 192 (1989) 305-312.
- [89] W. Eli, W. Chen, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.* 36 (2000) 439-445.
- [90] X.Z. Du, X.C. Chen, W.H. Lu, J.G. Hou, *J. Colloid Interface Sci.* 274 (2004) 645-651.
- [91] H.J. Buschmann, E. Cleve, E. Schollmeyer, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.* 33 (1999) 233-241.
- [92] Y. He, X. Shen, H. Gao, Y. He, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 193 (2008) 178-186.
- [93] V.K. Smith, T.T. Ndou, A.M. Delapena, I.M. Warner, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit.* 10 (1991) 471-484.
- [94] M. Bastors, L.E. Briggner, I. Shehatta, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics* 22 (1990) 1181-1190.
- [95] L.A.S. Parolis, R. van der Merwe, G.V. Groenmeyer, P.J. Harris, *Colloids Surf. A.* 317 (2008) 109-115.
- [96] C. Cantoni, F. Zennaro, C. Bertocchi, P. Mariotti, R. Pizzo, *Biopolymers* 45 (1998) 157-163.
- [97] B. Tinland, M. Rinaudo, *Macromolecules* 22 (1999) 1863-1865.
- [98] I. Braccini, R.P. Grasso, S. Pérez, *Carbohydr. Res.* 317 (1999) 119-130.
- [99] T. Sakai, *J. Polymer Sci.* 6 (1968) 1535-1549.
- [100] C.W. Hoogendam, I. Derks, A. Keizer, M.A. Cohen Stuart, B.H. Bijsterbosch, *Colloids Surf. A.* 144 (1998) 245-258.
- [101] M.A. Cohen Stuart, R.G. Fokkink, P.M. van der Horst, J.W.Th. Lichtenbelt, *Colloid Polym. Sci.* 276 (1998) 335-341.
- [102] O.J. Rojas, R.D. Neuman, *Colloids Surf. A.* 155 (1999) 419-432.
- [103] Q. Liu, J.S. Laskowski, Polysaccharide application in mineral processing In: P. Somasundaran, A. Hubbard (eds.) *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel & Dekker, New York, 2006, pp.5035-5055.
- [104] J. Wang, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.* 293 (2006) 322-332.
- [105] Y. Li, W.G. Hou, W.Q. Zhu, *Colloids Surf. A.* 303 (2007) 166-172.
- [106] E. Steenberg, P.J. Harris, *S. Afr. J. Chem.* 37 (1984) 85-90.
- [107] G.E. Morris, D. Fornasiero, J. Ralston, *Int. J. Miner. Process.* 67 (2002) 211-227.
- [108] P. Jenkins, J. Ralston, *Colloids Surf.* 139 (1998) 27-40.
- [109] Q. Liu, J.S. Laskowski, *Int. J. Miner. Process.* 26 (1989) 297-316.
- [110] Q. Liu, J.S. Laskowski, *J. Colloid Interface Sci.* 130 (1989) 101-111.
- [111] Q. Liu, J.S. Laskowski, *Int. J. Miner. Process.* 27 (1989) 147-155.

- [112] F.M. Fowkes In: F.M. Herman, N. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges (eds), *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 1989, pp 1-11.
- [113] Q. Liu, J.S. Laskowski, Polysaccharide application in mineral processing In: P. Somasundaran, A. Hubbard (eds) *Encyclopaedia of Surface and Colloid Science*. Marcel & Dekker, New York, 2006, pp 5035-5055.
- [114] O. Bıca , Z. Ekmekci, D.J. Bradshaw, P.J. Harris, *Miner. Eng.* 20 (2007) 996-1000.
- [115] Q. Liu, J.S. Laskowski (eds) On the adsorption mechanism of carboxymethyl cellulose in: *Polymers in Mineral Processing*, MetSoc of CIM, 1999, p. 357.
- [116] B.A. Jucker, H. Harms, S.J. Hug, A.J.B. Zehnder, *Colloids Surf. A* 9 (1997) 331-343.
- [117] X. Ma, M. Pawlik, *J. Coll. Interface Sci.* 289 (2005) 48-55.
- [118] S. Schwarz, K. Lunkwitz, B. Kessler, U. Spiegler, E. Killmann, W. Jaeger, *Colloids Surf. A* 163 (2000) 17-27.
- [119] T. Sennerfors, F. Tiberg, *J. Colloid Interface Sci.* 238 (2001) 129-135.
- [120] M. Khraisheh, C. Holland, C. Creany, P. Harris, L. Parolis, *Int. J. Miner. Process.* 75 (2005) 197-206.
- [121] Y. Georgalis, M. Philipp, R. Aleksandrova, J.K. Kr ger, *J. Colloid Interface Sci.* 386 (2012) 141-147.
- [122] Y. Wang, P.L. Dubin, *J. Chromatogr. A* 800 (1998) 181-185.
- [123] D. Venturoli, B. Rippe, *Am. J. Physiol. Renal. Physiol.* 288 (2005) F605-F613.
- [124] W.H. Fissell, C.L. Hofmann, R. Smith, M.H. Chen, *Am. J. Physiol. Renal. Physiol.* 298 (2010) F205-F208.
- [125] D. Sathiya, G. Nandini, S. Subramanian, K.A. Natarajan, S.G. Malghan, *Colloids Surf. A* 133 (1998) 157-163.
- [126] T. Matsumoto, D. Ito, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 829-832.
- [127] M.D. Tissandier, K.A. Cowen, W.Y. Feng, M.H. Cohen, A.D. Earhart, J.V. Coe, T.R. Tuttle, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7787-7794.
- [128] K. Verm hlen, H. Lewandowski, H.D. Narres, M.J. Schwuger, *Colloids Surf. A* 163 (2000) 45-53.
- [129] Y. Adachi, T. Matsumoto, M.A. Cohen Stuart, *Colloids Surf.* 207 (2002) 253-261.
- [130] D. Soldberg, L. Wagberg, *Colloids Surf. A* 219 (2003) 161-172.
- [131] Y. Chen, S. Liu, G. Wang, *Chem. Eng. J.* 133 (2007) 325-333.
- [132] A.M. Blokhus, K. Djurhuus, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 64-70.
- [133] C. Maltesh, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.* 153 (1992) 298-301.
- [134] J. Ghodbane, R. Donoyel, *Colloids Surf. A* 127 (1997) 97-104.
- [135] M. Barck, P. Stenius, *Colloids Surf. A* 89 (1994) 59-69.
- [136] S.K. Parida, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, *Adv. Colloid Interface Sci.* 121 (2006) 77-110.
- [137] B.M. Moudgil, T.S. Prakash, *Colloids Surf. A* 133 (1998) 93-97.
- [138] X. Zeng, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* 272 (2004) 298-307.
- [139] Y. Yamanaka, K. Esumi, *Colloids Surf. A* 122 (1997) 121-133.
- [140] E. Terada, Y. Samoshina, T. Nylander, B. Lindman *Langmuir* 20 (2004) 6692-6701.
- [141] F.M. Winnik, *Langmuir* 6 (1990) 522-524.
- [142] F.M. Winnik, S.T.A. Regismond, *Colloids Surf. A* 118 (1996) 1-39.
- [143] I. Mukherjee, D. Sarkar, S.P. Moulik, *Langmuir* 26 (2010) 17906-17912.
- [144] V. Toma i , A. Toma i , N. Filipovi -Vincenkovi , *J. Colloid Interface Sci.* 256 (2002) 462-471.
- [145] B.V. M ller, E. Albers, *Int. J. Pharm.* 79 (1992) 273-288.
- [146] M. Suzuki, M. Kajt r, J. Szejtli, M. Vikman, E. Fenyvesi, L. Szent , *Carbohydr. Res.* 214 (1991) 25-33.
- [147] J.H. Park, M.D. Jang, M.J. Sain, *J. Chromatogr.* 595 (1992) 45-52.
- [148] Y. Inoue, Y. Liu, L-H. Tong, B-J. Shen, D-S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 10637-10644.
- [149] W. Wang, J.C.K. Kwak, *Colloids Surf. A* 156 (1999) 95-110.
- [150] P. Somasundaran, L. Huang, *Polish J. Chem.* 71 (1997) 568-582.
- [151] C.H. Giles, T.H. Macewans, N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973-3993.
- [152] J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, *J. Coll. Interface Sci.* 63 (1978) 480-499.
- [153] V. Bobacka, D. Eklund, *Colloids Surf. A* 153 (1999) 285-291.
- [154] S. Chibowski, M. Paszkiewicz, M. Krupa, *Powder Technol.* 107 (2000) 251-255.
- [155] D.H. Napper, *Polymeric stabilization of colloidal dispersion*, Academic Press INC, Sydney, 1983.
- [156] T. Sato, R. Ruch, *Stabilization Of Colloidal Dispersion By Polymer Adsorption*, Marcel Dekker Inc., New York, 1980.
- [157] M. Wi niewska, K. Terpi owski, S. Chibowski, T. Urban, V. Zarko, V.M. Gun'ko, *Cent. Eur. J. Chem.* 11 (2013) 101-110.
- [158] S. Mathur, B.M. Moudgil, *J. Colloid Interface Sci.* 196 (1997) 92-98.
- [159] E.J. Verwey, J.T.G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam 1948.
- [160] S. Krishnakumar, P. Somasundaran, *Colloids Surf. A* 117 (1996) 37-44.

-
- [161] M. Wiśniewska, Colloid Polym. Sci. 289 (2011) 341-344.
[162] M. Wiśniewska, S. Chibowski, T. Urban, Thin Solid Films 520 (2012) 6158-6164.
[163] M. Wiśniewska, S. Chibowski, T. Urban, React. Funct. Polym. 72 (2012) 791-798.
[164] P. Somasundaran, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Taylor & Francis, New York, 2006.

04.11.2015r. Alzbieta Czapalke