

Ćwiczenie nr III–S

WYZNACZANIE IZOTERMY ADSORPCJI BŁĘKITU METYLENOWEGO ORAZ POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ ŻELU KRZEMIONKOWEGO

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie izotermy adsorpcji Langmuira błękitu metylenowego na żelu krzemionkowym oraz powierzchni właściwej adsorbentu w oparciu o pojemność monowarstwy wyznaczonej z liniowej postaci izotermy.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Pojęcie adsorpcji (adsorpcja fizyczna i adsorpcja chemiczna).
2. Adsorpcja surfaktantu na granicy faz ciało stałe – roztwór surfaktantu.
3. Izotermy adsorpcji na granicy faz ciało stałe – roztwór
 - izoterma Langmuira,
 - izoterma Gu i Zhu.
4. Pomiar powierzchni właściwej ciał stałych.
5. Barwniki w kosmetyce:
 - barwa,
 - barwniki,
 - naturalne barwniki stosowane w kosmetyce,
 - kosmetyki kolorowe.

Literatura obowiązuująca:

1. J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN Warszawa, 1979, str. 15–17, 54–66, 121–137.
2. J. Marcinkiewicz-Salmonowiczowa, *Zarys chemii i technologii kosmetyków*, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 1995.
3. A. Marzec, *Chemia kosmetyków, surowce, półprodukty, preparatyka wyrobów*, Toruń, 2005.

III. Część teoretyczna

III.1. Pojęcie adsorpcji

Adsorpcją nazywamy zjawisko występujące na granicy dwóch faz, polegające na powstawaniu różnic pomiędzy przeciętnym składem wnętrza faz a składem warstw przylegających do powierzchni. Substancja ulegająca sorpcji (**adsorbat**) znajduje się najczęściej tylko w jednej z faz objętościowych (fazie gazowej lub ciekłej) i dlatego proces adsorpcji opisuje się tylko jako podział danej substancji pomiędzy jedną fazę objętościową i fazę powierzchniową. Adsorpcja zachodzi prawie zawsze w przypadku zetknięcia się gazów lub cieczy z fazą stałą (**adsorbentem**).

W zależności od rodzaju sił utrzymujących cząsteczki zaadsorbowane na powierzchni ciała stałego wyróżniamy:

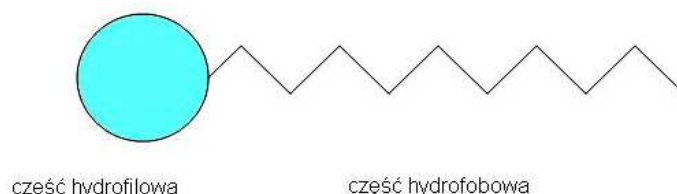
- **adsorpcję fizyczną** – uwarunkowaną siłami oddziaływań międzycząsteczkowych (van der Waalsa),
- **adsorpcję chemiczną** – (chemisorpcję) adsorpcję specyficzną, zachodzącą pod wpływem sił chemicznych.

Adsorpcję fizyczną charakteryzuje przede wszystkim: niewielkie ciepło procesu adsorpcji, odwracalność w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury, tworzenie się warstw adsorpcyjnych o grubości odpowiadającej kilku średnicom cząsteczek adsorbatu.

Adsorpcję chemiczną cechuje natomiast duże ciepło adsorpcji, tego samego rzędu co ciepło reakcji chemicznej, bardzo trudne usuwanie warstw adsorpcyjnych, będących z reguły jednocząsteczkowymi.

III. 2. Adsorpcja surfaktantu na granicy faz ciało stałe–roztwór surfaktantu

Surfaktanty (związki powierzchniowo czynne) to substancje o specyficznych właściwościach wynikających z ich budowy chemicznej. Cząsteczka surfaktantu zbudowana jest bowiem z dwóch części różniących się właściwościami: hydrofilowej „głowy” i hydrofobowego „ogona”.



Rys. 1. Schemat budowy cząsteczki surfaktantu

Dzięki swojej charakterystycznej budowie surfaktanty wykazują w roztworach wodnych wiele właściwości, określanych jako aktywność powierzchniowa. Wynika ona ze zdolności

cząsteczek surfaktantu do gromadzenia się w obszarze międzyfazowym, co przejawia się przede wszystkim obniżeniem napięcia powierzchniowego roztworów wodnych i napięcia międzyfazowego. Tworząca się warstwa adsorpcyjna służy jako łącznik pomiędzy fazami nierozpuszczalnymi (np. woda-olej).

Warstwa adsorpcyjna tworzy się kosztem cząsteczek rozpuszczonych w roztworze, które ze względu na niewielkie powinowactwo do rozpuszczalnika starają się wydostać z roztworu kierując się ku powierzchni, gdzie następuje ich orientacja. Powierzchnia nie może się jednak w nieskończoność wzbogacać w cząsteczki surfaktantu i dla każdego surfaktantu osiąga się pewne stężenie graniczne (graniczną gęstość powierzchniową) odpowiadające stanowi równowagi pomiędzy przepływem cząsteczek z roztworu do powierzchni i z powierzchni do roztworu. Powyżej tego stężenia w roztworze zaczynają się tworzyć micelle, ponieważ części nierozpuszczalne surfaktantu łączą się ze sobą tak, aby mieć najmniejszą powierzchnię styku z fazą, do której nie mają powinowactwa. Maksymalną gęstość powierzchniową uzyskuje się więc wówczas, gdy powstają pierwsze micelle.

Aktywność powierzchniowa jest bezpośrednią konsekwencją asymetrycznej budowy cząsteczek surfaktantów, które w odmienny sposób zachowują się w stosunku do różnych faz stanowiących dany układ. Dodatek surfaktantu do układu zawierającego dwie niemieszające się ze sobą fazy powoduje powstanie warstwy adsorpcyjnej. Od rodzaju tworzącej się warstwy adsorpcyjnej i stopnia jej zagęszczenia zależy zasadnicze działanie środka powierzchniowo czynnego jako środka piorącego, myjącego, emulgującego, pianotwórczego, zwilżającego, dyspergującego.

Właściwości warstwy adsorpcyjnej zależą głównie od:

- rodzaju grupy hydrofilowej,
- rodzaju grupy hydrofobowej,
- równowagi między właściwościami hydrofobowymi i hydrofilowymi,
- położenia grupy hydrofilowej w cząsteczce,
- stężenia roboczego,
- temperatury.

W przypadku adsorpcji surfaktantu na granicy faz ciało stałe – roztwór interesujące jest, aby określić:

- ilość surfaktantu zaadsorbowanego na jednostkę masy stałego adsorbentu, tj. stężenie powierzchniowe surfaktantu (adsorbatu) w danej temperaturze, ponieważ jest ona miarą pokrycia powierzchni adsorbentu i zmiany tej powierzchni przez adsorpcję,
- równowagowe stężenie surfaktantu w fazie ciekłej, konieczne do osiągnięcia danego stężenia surfaktantu na granicy faz w danej temperaturze, ponieważ jest ono miarą skuteczności adsorpcji surfaktantu,
- stężenie surfaktantu na adsorbencie, odpowiadające wysyceniu powierzchni w danej temperaturze, ponieważ określa ono efektywność adsorpcji surfaktantu,
- orientację cząsteczek lub jonów zaadsorbowanego surfaktantu i inne parametry, które mogą rzucić światło na mechanizm jego adsorpcji, ponieważ znajomość mechanizmu

pozwala przewidzieć jak surfaktant o danej strukturze cząsteczkowej będzie adsorbował się na granicy faz,

- wpływ adsorpcji na inne właściwości adsorbentu.

III. 3. Izotermy adsorpcji na granicy faz ciało stałe-ciecz

Izoterma adsorpcji jest matematycznym wyrażeniem opisującym zależność pomiędzy stężeniem adsorbentu na granicy faz, a jego stężeniem równowagowym w fazie ciekłej. Jest ona użyteczna do opisu adsorpcji na granicy faz ciało stałe-ciecz, ponieważ z izotermy adsorpcji możemy otrzymać większość potrzebnych informacji.

Fundamentalne równanie izotermy adsorpcji pozwalające na obliczanie ilości jednego ze składników (składnik 1) badanego roztworu zaadsorbowanego na stałym adsorbencie zostało podane w 1973 roku przez Arcyard'a i ma postać:

$$\frac{n_o \Delta x_1}{m} = n_1^s x_2 - n_2^s x_1 \quad (1)$$

gdzie n_o - całkowita liczba moli przed adsorpcją, $\Delta x_1 = x_{1,0} - x_1$, $x_{1,0}$ - ułamek molowy składnika 1 przed adsorpcją, x_1 , x_2 - ułamki molowe składników 1 i 2 w równowadze adsorpcyjnej, m - masa adsorbentu w gramach, n_1^s , n_2^s - liczba moli składników 1 i 2 zaadsorbowanych przez jednostkę masy adsorbentu w równowadze adsorpcyjnej.

Jeżeli jednym składnikiem fazy ciekłej (rozcieńczony roztwór surfaktantu) jest surfaktant (składnik 1), który znacznie silniej adsorbuje się na stałym adsorbencie niż rozpuszczalnik (składnik 2), wtedy $n_o \Delta x_1 \approx \Delta n_1$, gdzie Δn_1 jest to ubytek liczby moli składnika 1 w roztworze i $n_2^s \sim 0$ i $x_2 \approx 1$. Stąd:

$$n_1^s = \frac{\Delta n_1}{m} = \frac{\Delta C_1 V}{m} \quad (2)$$

gdzie $\Delta C_1 = C_{1,0} - C_1$, $C_{1,0}$ - stężenie molowe (w molach/litr) składnika 1 przed adsorpcją w fazie ciekłej, C_1 - stężenie molowe składnika 1 (surfaktant) w równowadze adsorpcyjnej, w fazie ciekłej i V - objętość fazy ciekłej w dm^3 .

W celu określenia n_1^s z odpowiednią dokładnością, należy wyznaczyć wartość ΔC_1 , tj. zmianę stężenia molowego roztworu surfaktantu pod wpływem adsorpcji, która musi być znaczna w porównaniu do $C_{1,0}$ (stężenie początkowe). Dlatego stały adsorbent musi posiadać dużą powierzchnię przypadającą na jednostkę masy (np. dostatecznie rozdrobniony).

Dla rozcieńczonych roztworów surfaktantów liczbę moli związku powierzchniowo czynnego zaadsorbowanych przez jednostkę masy oblicza się ze stężenia substancji rozpuszczonej w fazie ciekłej przed i po zmieszaniu roztworu z dostatecznie rozdrobnionym stałym adsorbentem i wytrząsaniu do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej. Następnie wykreśla się zależność n_1^s od C_1 , aby otrzymać izotermę adsorpcji.

Do określenia zmiany stężenia surfaktantu w procesie adsorpcji mogą być stosowane różne techniki analityczne. Gdy znana jest powierzchnia jednostkowa masy adsorbentu a_s , w m^2/g (powierzchnia właściwa) można obliczyć stężenie powierzchniowe surfaktantu C_1^s ze wzoru:

$$C_1^s = \frac{\Delta C_1 V}{a_s x m} \quad (3)$$

W przypadku ciał stałych, których nie można dostatecznie rozdrobnić stężenie powierzchniowe surfaktantu wyznacza się niekiedy z pomiarów kąta zwilżania. Wówczas izotermę adsorpcji można wykreślić z zależności C_1^s od C_1 . Powierzchnia adsorbentu zajmowana przez jedną cząsteczkę surfaktantu może być obliczona z równania:

$$a_1^s = \frac{10^{16}}{N C_1^s} \quad (4)$$

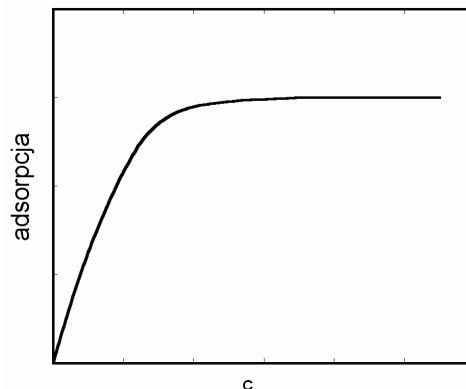
gdzie N jest liczbą Avogadro.

Powszechnie stosowaną izotermą adsorpcji surfaktantów z roztworów na powierzchni ciał stałych jest podana w 1918 roku **izoterma Langmuira**:

$$C_1^s = \frac{C_m^s C_1}{C_1 + a} \quad (5)$$

gdzie C_m^s - maksymalne stężenie powierzchniowe surfaktantu, w mol/cm² w monowarstwie adsorpcyjnej, C_1 - stężenie surfaktantu w fazie ciekłej w równowadze adsorpcyjnej, a - stała = $[55,3 \exp(\Delta G^o / RT)]$ w mol/l, w temperaturze pokojowej i ΔG^o - swobodna energia adsorpcji dla nieskończonego rozcieńczonego roztworu.

Wykres izotermy adsorpcji Langmuira przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Izoterma adsorpcji Langmuira

Do wyprowadzenia izotermy adsorpcji Langmuir założył, że na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba miejsc aktywnych. Na każdym z tych miejsc może zaadsorbować się tylko jedna cząsteczka adsorbentu. Zgodnie z tym założeniem, na granicy faz powinna utworzyć się **jednocząsteczkowa (monomolekularna) warstwa adsorpcyjna**. Siły wiążące adsorbat z adsorbentem mogą być natury fizycznej lub chemicznej, jednak na tyle silne, aby cząsteczki nie mogły przemieszczać się po powierzchni – **adsorpcja zlokalizowana**.

Stosując równanie izotermy adsorpcji Langmuira należy pamiętać, że powinny być spełnione następujące warunki:

1. adsorbent jest homogeniczny,

2. rozpuszczalnik i substancja rozpuszczona mają jednakowe molowe powierzchnie,
3. faza powierzchniowa i objętościowa zachowują się jak fazy idealne (tj. nie ma oddziaływań pomiędzy rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną w żadnej z faz),
4. adsorpcyjny film jest monowarstwowy.

Adsorpcja wielu surfaktantów na powierzchni ciał stałych może być opisana równaniem Langmuira nawet wtedy, gdy nie wszystkie wymienione ograniczenia są spełnione.

W przypadku, gdy adsorpcję surfaktantu z roztworu na powierzchni ciała stałego opisuje równanie izotermy Langmuira, określając wartości C_m^s można obliczyć powierzchnię zajmowaną przez zaadsorbowaną cząsteczkę lub jon w nasyconej monowarstwie i swobodną energię adsorpcji z roztworu nieskończenie rozcieńczonego. W celu określenia, czy adsorpcja spełnia równanie Langmuira i czy można go zastosować do obliczenia wartości C_m^s , należy równanie izotermy Langmuira przekształcić do postaci liniowej:

$$\frac{C_1}{C_1^s} = \frac{C_1}{C_m^s} + \frac{a}{C_m^s} \quad (6)$$

lub

$$\frac{1}{C_1^s} = \frac{a}{C_m^s C_1} + \frac{1}{C_m^s} \quad (7)$$

Wykres C_1/C_1^s względem C_1 (równanie 6) powinien być linią prostą o nachyleniu równym $1/C_m^s$ i przecinającą oś y przy a/C_m^s . Alternatywnie, wykres $1/C_1^s$ względem $1/C_1$ powinien być linią prostą o nachyleniu równym a/C_m^s i punkcie przecięcia $1/C_m^s$ (równanie 7). W przypadku, gdy nie jest znana powierzchnia właściwa stałego adsorbentu można określić na podstawie równania izotermy adsorpcji Langmuira wartość n_1^s , korzystając z następującej postaci tego równania:

$$n_1^s = \frac{n_m^s C_1}{C_1 + a} \quad (8)$$

Postać liniowa równania (8) jest następująca:

$$\frac{C_1}{n_1^s} = \frac{C_1}{n_m^s} + \frac{a}{n_m^s} \quad (9)$$

lub

$$\frac{1}{n_1^s} = \frac{a}{n_m^s C_1} + \frac{1}{n_m^s} \quad (10)$$

Z równań (5) i (8) wynika odpowiednio, że $a = C_1$ wtedy gdy $C_1^s = C_m^s/2$ lub gdy $n_1^s = n_m^s/2$. Zatem stałą a w równaniu izotermy Langmuira można wyznaczyć również wykreślając C_1^s lub n_1^s w funkcji C_1 . Stężenie równowagowe surfaktantu w fazie objętościowej, przy którym osiąga się jego stężenie odpowiadające połowie stężenia nasyconej monowarstwy ($C_1^s = C_m^s/2$ lub, gdy $n_1^s = n_m^s/2$), równe jest stałej a ($a = [55,3 \exp(\Delta G^o / RT)]$). Stałą tę w temperaturze pokojowej opisuje zależność:

$$-\log a = -\frac{\Delta G^o}{2.303RT} - 1.74 \quad (11)$$

Z równania (11) wynika, że $-\log a$ jest funkcją zmiany swobodnej energii układu spowodowanej przeniesieniem 1 mola surfaktantu z fazy objętościowej do fazy powierzchniowej. Zatem w przypadku, gdy adsorpcja na granicy faz ciało stałe-roztwór spełnia równanie izotermy adsorpcji Langmuira wielkość $-\log a$ jest wygodną miarą skuteczności adsorpcji surfaktantu.

Fakt, że wyniki eksperymentalne procesu adsorpcji mogą być opisane za pomocą równania Langmuira nie dowodzi, że wszystkie warunki konieczne do jego zastosowania są spełnione. Można nawet powiedzieć, że w przypadku surfaktantów wszystkie warunki (szczególnie nieobecność bocznych oddziaływań) nie są prawie nigdy spełnione. Pomimo tego, równanie Langmuira opisuje wiele układów adsorpcyjnych ciało stałe-roztwór surfaktantu z powodu wzajemnej kompensacji wpływu wielu czynników na kształt izotermy adsorpcji. Do czynników wpływających na kształt izotermy adsorpcji możemy zaliczyć:

1. **Micelizację surfaktantu.** Powoduje ona spłaszczenie izotermy adsorpcji poniżej stężenia równowagowego w fazie objętościowej odpowiadającego nasyconej warstwie adsorpcyjnej, ponieważ niewielki wzrost aktywności surfaktantu w fazie ciekłej powoduje micelizację.
2. **Powierzchniowy potencjał.** W przypadku powierzchniowego potencjału tego samego znaku, co jon powierzchniowo czynny surfaktantu obserwujemy spadek adsorpcji uwidaczniający się zmniejszonym nachyleniem izotermy adsorpcji. Natomiast, gdy potencjał powierzchniowy jest przeciwnego znaku do jonu surfaktantu widoczny jest znaczny wzrost adsorpcji i tym samym wzrost nachylenia izotermy adsorpcji.
3. **Heterogeniczność powierzchni adsorbentu.** Izoterma adsorpcji surfaktantu na wysokoenergetycznych centrach na powierzchni adsorbentu jest o większym nachyleniu aniżeli na niskoenergetycznych centrach.
4. **Oddziaływania boczne.** W układach, w których występują przyciągające oddziaływania pomiędzy cząsteczkami lub jonami surfaktantów, nachylenie izotermy staje się bardziej strome i może ono być kształtu litery S lub schodkowego.

Izotermę adsorpcji kształtu litery S, Gu i Zhu wyjaśniają za pomocą dwuetapowego mechanizmu adsorpcji. W pierwszym etapie adsorbują się pojedyncze cząsteczki lub jony surfaktantu na powierzchni ciała stałego, natomiast w drugim adsorbują się agregaty powstałe wskutek silnych oddziaływań hydrofobowych między cząsteczkami surfaktantu, powodujących znaczny wzrost adsorpcji.

Izotermę Gu i Zhu, w kształcie litery S opisuje równanie:

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_\infty KC_1^n}{(1 + KC_1^n)} \quad (12)$$

gdzie Γ_1 - nadmiarowe stężenie surfaktantu w warstwie powierzchniowej, Γ_∞ - graniczne stężenie surfaktantu w warstwie powierzchniowej, K – stała równowagi powierzchniowego procesu agregacji i n – średnia liczba agregacji powierzchniowych agregatów. Równanie (12) może być przekształcone do postaci:

$$\log \frac{\Gamma_1}{(\Gamma_\infty - \Gamma_1)} = \log K + n \log C_1 \quad (13)$$

Z wykresu zależności $\log \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1}$ od C_1 można określić zarówno K jak i n .

Równanie (12) staje się równaniem izotermy adsorpcji Langmuira w postaci:

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_\infty K C_1}{(1 + K C_1)} \quad (14)$$

jeśli $K = 1/a$ i $n = 1$. W przypadku, gdy zachodzi proces agregacji na powierzchni ciała stałego stała a jest większa od jedności.

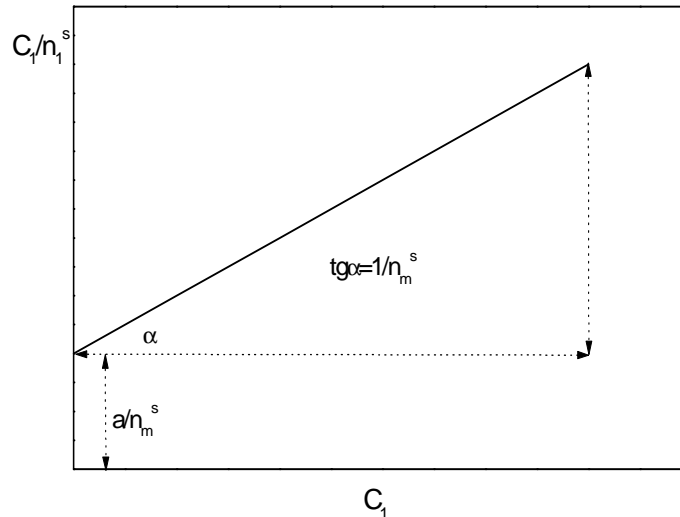
Izotermy adsorpcji zanieczyszczonych surfaktantów na heterogenicznych i zanieczyszczonych adsorbentach często przechodzą przez maksimum adsorpcyjne lub wskazują na wielowarstwową adsorpcję. Oczyszczenie surfaktantów i powierzchni adsorbentów eliminuje zjawisko występowania maksimum na izotermie adsorpcji.

III. 4. Pomiar powierzchni właściwej ciał stałych metodą adsorpcji barwników, opartą na równaniu izotermy adsorpcji Langmuira

Spośród wielu metod wyznaczania powierzchni właściwej dość często stosuje się metodę adsorpcji barwników, tj. Ponso 2R, żółcień naftolowa, błękit metylenowy i inne. Istota pomiaru polega na adsorpcji barwnika z serii roztworów o wzrastającym stężeniu na określonej ilości adsorbentu, oznaczeniu ubytku barwnika w poszczególnych roztworach i wykreśleniu izotermy adsorpcji.

Równanie adsorpcji Langmuira podaje zależność adsorpcji rzeczywistej od stężenia, podczas gdy dla adsorpcji z roztworu doświadczalnie możemy wyznaczyć wielkość adsorpcji nadmiarowej. Nie jest jednak dużym błędem założenie, że przy adsorpcji z roztworów rozcieńczonych wielkość adsorpcji nadmiarowej i rzeczywistej jest praktycznie jednakowa. Najwięcej zastrzeżeń budzi założenie, że adsorbent pokryty jest ściśle monomolekularną warstwą, ponieważ powierzchnia adsorbentu jest porowata i nie jest równocenna pod względem energetycznym. Zastrzeżenia te potwierdzają również wyniki doświadczalne, gdyż wielkości powierzchni właściwej otrzymane tą metodą są na ogół niższe w stosunku do innych metod, np. metody desorpcji cieplnej azotu.

Na Rys. 3. przedstawiono **liniową postać równania izotermy adsorpcji Langmuira**, umożliwiającą wyznaczenie stałych n_m^s i a .



Rys. 3. Wyznaczenie stałych równania izotermy adsorpcji Langmuira

Wielkość n_m^s , wyrażona w mol/g, nazywana jest **pojemnością monowarstwy**.

Jeżeli przez n^s oznaczymy liczbę moli substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbentu o masie m , a n_m^s liczbę moli danej substancji potrzebną do utworzenia na tej samej ilości adsorbentu jednocząsteczkowej warstewki, to pokrycie powierzchni można zapisać:

$$\theta = \frac{n^s}{n_m^s} \quad (15)$$

Wykreślenie C_1/n_1^s jako funkcji c daje linię prostą o współczynniku kątowym $1/n_m^s$ i rzędnej początkowej a/n_m^s czyli:

$$\frac{1}{n_m^s} = \text{tg } \alpha \quad \text{czyli} \quad n_m^s = \frac{1}{\text{tg } \alpha} \quad (16)$$

Wielkość n_m^s wyznaczona w oparciu o powyższe równanie pozwala oznaczyć powierzchnię właściwą adsorbentu S (m^2/g), jeżeli znana jest powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę w monowarstwie, czyli ω_m (dla błękitu metylenowego $\omega_m = 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$) z równania:

$$S = n_m^s N \omega_m \quad (17)$$

III. 5. Barwniki w kosmetyce

Kosmetyki kolorowe są to wszystkie preparaty kosmetyczne związane bezpośrednio z upiększaniem twarzy lub korektą jej wad. Do grupy tej należą między innymi pudry, róże, kredki do warg, cienie do oczu, tusze itp.

III. 5.1. Barwa

Barwa jest wrażeniem wzrokowym powstającym w wyniku selektywnego pochłaniania lub odbijania promieniowania widzialnego, bądź emisji tego promieniowania przez obiekt określany jako zabarwiony. W widmie światła widzialnego wyróżnia się trzy obszary:

- błękitu (400–500 nm),

- zieleni (500–600 nm),
- czerwieni (600–700 nm).

Jeżeli wiązka światła widzialnego padającego na dany obiekt zostanie całkowicie odbita, przedmiot postrzegany jest jako biały. Natomiast, gdy zostanie całkowicie zaabsorbowana, jako czarny. W przypadku częściowej absorpcji promieniowania świetlnego przedmiot postrzegany jest jako barwny. Jego barwa jest barwą promieniowania odbitego. Jeśli przedmiot absorbuje światło widzialne w zakresie 400-600 nm, to wyda nam się czerwony.

W praktyce nie stosuje się światła barwnego, lecz ciała barwne, pigmenty, które posiadają właściwość selektywnego odbijania światła lub barwniki, które po wprowadzeniu do roztworu przepuszczają tylko określony zakres światła.

III. 5.2. Barwniki

Pod względem fizykochemicznym barwniki dzieli się na:

1. *Barwniki rozpuszczalne w wodzie.*

Charakteryzują się one obecnością ugrupowań wolotwórczych, powodujących rozpuszczalność związku w wodzie – sole alkaliczne kwasów sulfonowych lub sole amin, np. oranż II, CJ 15510.

2. *Barwniki rozpuszczalne w tłuszczach.*

Mogą być rozpuszczalne w niektórych rozpuszczalnikach polarnych, a także niepolarnych. Ich cechą charakterystyczną jest obecność grup: nitrowej, alkilowej, alkoksylowej, alkiloaminowej.

3. *Pigmenty.*

Są to substancje barwne, nierozpuszczalne. Wyróżnia się pigmenty organiczne i nieorganiczne.

A. Pigmenty organiczne

- pigmenty prawdziwe, np. indygo,
- sole pigmentów azowych, np. rubin litolowy,
- laki – pigmenty sporządzone z barwników rozpuszczalnych przez osadzenie ich na nośniku nieorganicznym o własnościach adsorpcyjnych (np. uwodniony wodorotlenek glinu),
- kompleksy metaliczne, np. nikiel-dimetylogloksym.

B. Pigmenty nieorganiczne

- tlenki metali (Fe, Cr, Zn...),
- siarczany metali ziem alkalicznych, np. BaSO₄, CaSO₄,
- krzemiany kompleksowe, np. lazuryty,
- sole kompleksowe, np. fiolet manganowy, błękit pruski.

Tabela 1. Wybrane pigmenty

Nazwa zwyczajowa	Skład
BIAŁE	
Biel cynkowa	ZnO
Biel ołowiowa	Pb(OH) ₂ ·2PbCO ₃ albo PbSO ₄ ·2Pb(OH) ₂
Biel tytanowa	TiO ₂
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Biała glinka (kaolin)	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·2H ₂ O
Talk	3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O
Litopon	ZnS+BaSO ₄
Kreda	CaCO ₃
Biel barytowa (biel trwała)	BaSO ₄
ŻÓLTE	
Żółcień chromowa	PbCrO ₄ +PbSO ₄
Żółcień cynkowa	ZnCrO ₄
Żółcień kobaltowa (auerolina)	K ₃ [Co(NO ₂) ₆] ·nH ₂ O
BRUNATNE	
Siena	glinka+Fe ₂ O ₃ +MnO ₂
Sepia	(z głowonogów)
Brunat kaselski	węgiel brunatny
CZERWONE	
Czerwień kobaltowa	Co ₃ (PO ₄) ₂
Cynober	HgS
Karmin (koszelina)	Z owadów <i>Coccus cacti</i>
Czerwień lakowa	Kwas 1,3,6-trihydroksy-9,10-antrachinono-7-karboksyłowy
Minia, róż Saturna	Pb ₃ O ₄
FIOLETOWE	
Fiolet kobaltowy	Co ₃ (AsO ₄) ₂ , Co ₃ (PO ₄) ₂
Fiolet manganowy	(NH ₄) ₂ Mn ₂ (P ₂ O ₇) ₂
NIEBIESKIE	
Ceruleum (błękit nieba)	CoSnO ₃
Błękit górski (azuryt)	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
Lazur ftalocyjanowy	ftalocyjanina miedziowa
ZIELONE	
Zieleń Guigenta (zieleń szmaradowa)	Uwodniony Cr ₂ O ₃
Zieleń lazuruowa	CuCO ₃ ·2Cu(OH) ₂
Malachit	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
CZARNE	
Czerń kostna, pestkowa, słoniwa, chińska, sadza (czern lampowa), grafit	węgiel
Czerń manganowa	MnO ₂

Istotne znaczenie w kosmetyce upiększającej mają pigmenty perłowe. Są to organiczne lub nieorganiczne pigmenty lub ich kombinacje naśladujące połysk naturalnych pereł. Efekt połysku perłowego powstaje na skutek wielokrotnego odbicia i załamania jakiegokolwiek promienia światła na licznych równoległe zorientowanych, cienkich i przeświecających warstewkach substancji o wysokim współczynniku załamania światła. Połysk oryginalnych pereł powodują liczne, bardzo cienkie płytki węglanu wapnia. Z łusek sardynki, śledzia czy uklei uzyskuje się guaninę (2-amin-6-hydroksypuryna), której cząsteczki mają strukturę blaszkowatą, warstwową. Innym pigmentem perłowym są blaszki miki pokryte po obu powierzchniach tlenkiem tytanu. Blaszki miki nadają płytkowy kształt, a warstwy tlenku tytanu wysoki współczynnik załamania światła.

Przy stosowaniu pigmentów perłowych efekty widoczne są dopiero po zorientowaniu cząsteczek pigmentu. W przypadku produktów ciekłych zorientowanie to uwidacznia się już w opakowaniu, natomiast w przypadku pudrów i produktów w formie sztyftu, połysk perłowy staje się widoczny dopiero po naniesieniu preparatu na skórę.

Barwniki kosmetyczne przeznaczone do sprzedaży powinny odpowiadać następującym wymaganiom:

- znajdować się na liście pozytywnej, tzn. mieć dokładnie określoną budowę i stwierdzoną nieszkodliwość dla organizmu ludzkiego,
- odpowiadać aktualnie obowiązującym normom czystości, głównie spełniać wymogi maksymalnej zawartości arsenu, ołowiu i rtęci ($As \leq 10$ ppm, $Pb \leq 5$ ppm,)

Wszystkie barwniki powinny zawierać na opakowaniu numer wg Colour Index – CI pozwalający zidentyfikować produkt pod względem chemicznym oraz uzyskać informacje do barwienia jakich wyrobów może być stosowany.

Barwniki stosowane w przemyśle kosmetycznym bada się na zgodność barwy (porównanie z wzorcem), zwilżalność olejem rycynowym, odporność na kwasy i alkalia, rozpuszczalność oraz zawartość zanieczyszczeń.

III. 5.3 Naturalne barwniki stosowane w kosmetyce

Stosowanie barwników roślinnych i zwierzęcych związane jest z początkami historii ludzkości. Badania etniczne ludów pierwotnych wskazują, że umiejętności zdobienia własnej skóry spotykano na najniższym szczeblu rozwoju człowieka.

Alizaryna z marzanny służyła prawdopodobnie do barwienia tkaniny, którą wyłożona była arka przymierza, jak również do otrzymywania znaków na płaszczach krzyżowców. Nazwa Fenicjan pochodzi od purpury otrzymanej ze ślimaków - fenicyny. Indygiem wschodu barwiono szaty cesarza już 3000 lat przed naszą erą.

Do barwników naturalnych zalicza się:

- *Antocyjany* – rozpuszczalne barwniki występujące w soku komórkowym w kwiatach i jagodach, np. pelargonina z pelargonii szkarłatnej, koracyjanina z ciemnej wiśni, sambucyna z jagody bzu, chryzantemina z astru zimowego, violamina z bratka, eomina z czarnych winogron, itd.

- *Flawony* – żółte barwniki kwiatów, np. chryzypa występująca w pączkach różnych odmian topoli, trycyna występująca w niektórych odmianach pszenicy, kamferol w błękitnych płatkach delfinium, kwercetyna z dębu amerykańskiego. W dawnych czasach w Europie stosowano barwnika rezedy (*Reseda Lutea*) nazwanego luteoliną.
- *Katechiny*, np. pega katechu, gambir, kino, khaki katechu, mangrowe. Nazwa katechu pochodzi z Indii i oznacza sok (chu) z drzewa (kate).
- *Brazylina i hematoksylina* – pigmenty występujące w drzewie czerwonym. Najważniejsze odmiany drzewa czerwonego to drzewo fernambukowe, drzewo brazylijskie, drzewo lina, drzewo nikaraguańskie (drzewo św. Marty), drzewo japońskie oraz czerwone drzewo afrykańskie.
- *Barwniki ksantonowe*, np. żółty barwnik nazywany gentyzyną.
- *Barwniki ketonowe lub chinonowe*, np. alizaryna, kurkuma otrzymana z korzenia *Curcuma tinctoria*, koscenilia pochodząca z wysuszonych samiczek pluskwiaków gatunku *Loccus cacti*.
- *Barwniki pirolowe*, np. chlorofil.
- *Indygo*, dostarczane przez rośliny z gatunku *Indigofera*. Czyste indygo nie występuje w żadnej z roślin indygowych. Składnikiem roślinnym dostarczającym indyga jest substancja nazywana indykanem, która przez utlenienie tlenem z powietrza przechodzi w indygo. Barwnika tego używali Egipcjanie do barwienia mumii.
- *Karotenoidy*, które są prowitaminami witaminy A.
- *Barwniki fenolowe i o budowie nieznaney*, np. kwas elagowy (żółcień alizarynowa) uzyskiwana z orzeszków galasowych lub przez utlenienie kwasu galusowego, henna (sproszkowane suche liście *Lawsonia alba*), orseille (barwnik otrzymany z maku), sepia (suszona i rozpuszczona w alkaliach wydzielina atramentowych ślimaków morskich).

III. 5.4 Kosmetyki kolorowe

Kosmetyki kolorowe są to wszystkie preparaty kosmetyczne związane bezpośrednio z upiększaniem twarzy lub korektą jej wad. Do grupy tej należą:

- Kosmetyki barwne do warg:
 - kredki do warg,
 - błyszczki,
 - konturówki.
- Środki do makijażu twarzy:
 - pudry,
 - płynne podkłady,
 - róże.

▪ Środki do makijażu oczu:

- cienie,
- tusze,
- ołówki.

▪ Lakier i emalie do paznokci.

Szczególne wymagania dotyczą barwników stosowanych w produkcji kosmetyków do makijażu oczu. Ze względu na delikatną skórę okolicy oczu składniki te muszą być wysokiej jakości. Barwniki w tych preparatach są pochodzenia roślinnego lub są barwnikami nieorganicznymi, mineralnymi, dobrze oczyszczonymi.

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

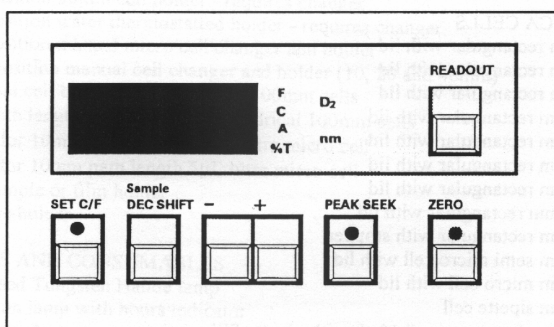
1. Aparatura: spektrofotometr „CECIL 1011”.
2. Sprzęt:
 - kolby miarowe o pojemności 25 cm³ – 6 szt.,
 - butelki o pojemności 100 cm³ – 6 szt.,
 - pipety miarowe o pojemności 5 i 10 cm³,
 - pipeta pełna o pojemności 5 cm³ – 1 szt.,
 - kuwety plastikowe – 2 szt.,
 - pipetka plastikowa do nalewania roztworu do kuwety.
3. Odczynniki:
 - roztwór błękitu metylenowego do adsorpcji o stężeniu 1.25·10⁻² M,
 - roztwór błękitu metylenowego do krzywej wzorcowej o stężeniu 1.5·10⁻³ M,
 - wysuszony żel krzemionkowy 100 o uziarnieniu 0.063–0.2 mm; żel o masie ok. 0.5 g w szklanych ampułkach.

B. Program ćwiczenia

1. Sporządzenie roztworów błękitu metylenowego do adsorpcji i do krzywej kalibracyjnej.
2. Oznaczenie dokładnej masy żelu krzemionkowego stosowanego do adsorpcji.
3. Przeprowadzenie procesu adsorpcji w czasie 60 min. (kilkakrotne mieszanie zawartości butelek).
4. Wyznaczenie przy pomocy spektrofotometru wartości absorbancji roztworów do krzywej wzorcowej i roztworów znad adsorbentu (roztwory po adsorpcji).

C. Obsługa przyrządu

I. Sposób uruchomienia spektrofotometru „CECIL 1011”



Rys. 4. Wyświetlacz spektrofotometru „CECIL 1011”

Włączyć spektrofotometr do sieci przełącznikiem znajdującym się z tyłu przyrządu (z lewej strony u góry) na 10 min. przed rozpoczęciem pomiarów. Na wyświetlaczu pojawi się napis **CAL**, a następnie **AUTO** – aparat zeruje się automatycznie. Jeżeli przed rozpoczęciem pomiarów na wyświetlaczu pojawią się cyfry przyrząd zerujemy przyciskiem **ZERO**.

II. Ustawianie żądanej długości fali

1. W gnieździe pod metalową przykrywą umieścić plastikową kuwetę (zamkniętą przykrywką) z wodą destylowaną – ciecz odniesienia. Kuvetę należy trzymać u góry i wstawiać do gniazda zawsze w jednym położeniu – oznaczoną kropką lub trójkątem do przodu.
2. Naciskając przycisk **READOUT** podświetlić napis **nm** z prawej strony wyświetlacza, a następnie przy pomocy klawiszy **-/+**, ustawić długość fali na 500 nm (odczekać 15 s, aż przyrząd ustabilizuje się).
3. Przyciskiem **READOUT** przejść na pomiar absorbancji (podświetlić **A**) i nacisnąć przycisk **ZERO** w celu ustawienia zero absorbancji na wodę.
4. Wyjąć kuvetę z cieczą wzorcową, a na jej miejsce wstawić kuvetę z najbardziej stężonym roztworem do krzywej wzorcowej.

Najbardziej dokładne pomiary zależności $A = f(c)$ uzyskuje się, gdy spełnione jest prawo Lamberta-Beera, czyli przy danej długości fali wartość absorbancji nie przekracza wartości 1. Jeżeli uzyskana wartość absorbancji przy długości fali 500 nm jest wyższa niż 1, to należy ustawić nową długość fali tak, aby wartość absorbancji nie przekraczała 1. W tym celu powtórzyć czynności od punktu II-1 do II-4 zaczynając od długości fali, np. 495 nm.

III. Pomiar absorbancji roztworów

1. Po ustaleniu żądanej długości fali wstawić kuvetę z wodą i przyciskiem **READOUT** podświetlić pomiar **A**, a następnie wyzerować przyrząd przyciskiem **ZERO**.
2. Wyjąć kuvetę z wodą, a na jej miejsce wstawiać kolejno kuvetę z roztworem pomiarowym (od najmniejszego do największego stężenia).
3. W czasie długotrwałych pomiarów przy tej samej długości fali należy co pewien czas sprawdzać zero dla cieczy wzorcowej.
4. Po skończonych pomiarach wyjąć kuvetę z gniazda i bardzo dokładnie wypłukać wodą destylowaną.
5. Wyłączyć przyrząd.

D. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Adsorpcja

Z roztworu podstawowego o stężeniu $1.25 \cdot 10^{-2}$ M przygotować roztwory do adsorpcji. W tym celu pobrać pipetą kolejno: **1, 2, 3, 4, 5 i 6** cm³ roztworu i przenieść do kolb miarowych o pojemności 25 cm³. Kolbki dopełnić wodą destylowaną do kreski. Następnie przelać roztwory do szklanych butelek.

Wysuszony żel krzemionkowy znajduje się w szklanych ampułkach. W celu określenia dokładnej masy adsorbentu należy zważyć na wadze analitycznej ampulkę z zawartością, przesypać żel do przygotowanego wcześniej roztworu i ponownie zważyć ampulkę z korkiem.

W celu osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej kolbki z zawartością pozostawiamy na okres 1 h, wstrząsając je co kilka minut. W tym czasie dokonujemy pomiaru absorbancji roztworów do krzywej wzorcowej.

2. Krzywa wzorcowa

Z roztworu błękitu metylenowego o stężeniu $1.5 \cdot 10^{-3}$ M pobrać 1, 2, 3, 4, 5 i 6 cm³ roztworu i przelać do kolbek o pojemności 25 cm³. Roztwory w kolbach uzupełnić wodą do kreski.

3. Pomiar absorbancji

Wyznaczyć absorbancję roztworów do krzywej wzorcowej i roztworów po ustaleniu równowagi adsorpcyjnej według opisu punkt III – Pomiar absorbancji roztworów. Zapisać długość fali, przy której mierzono absorbancję. W celu wyznaczenia absorbancji roztworów po adsorpcji należy pobrać 5 cm³ roztworu z nad adsorbentu, przenieść do kolbki miarowej o pojemności 25 cm³ i uzupełnić wodą do kreski.

E. Opracowanie wyników i wnioski

1. Sporządzić wykres krzywej wzorcowej (kalibracyjnej) $A = f(c_1)$.
2. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć równanie prostej dla krzywej wzorcowej.
3. Na podstawie absorbancji roztworów po adsorpcji wyznaczyć w oparciu o krzywą kalibracyjną stężenia równowagowe c . Należy pamiętać, że wyznaczone stężenie po adsorpcji należy pomnożyć przez 5, ponieważ przy pomiarach absorbancji roztwory równowagowe rozcieńczono 5-krotnie.
4. Obliczyć ilość błękitu metylenowego zaadsorbowanego na 1 g żelu krzemionkowego. Ilość barwnika, zaadsorbowaną na żelu krzemionkowym (n^s), dla poszczególnych stężeń, obliczyć korzystając z zależności:

$$n^s = \frac{V(c_o - c)}{m} \quad (18)$$

gdzie: V – objętość roztworu użytego do adsorpcji (dm³), c_o – stężenie roztworu przed adsorpcją (mol/dm³), c – stężenie równowagowe (mol/dm³), m – masa żelu krzemionkowego (g).

5. Dla każdego stężenia równowagowego obliczyć c/n^s i sporządzić wykres $c/n^s = f(c)$.
6. Z kąta nachylenia prostej wyznaczyć pojemność monowarstwy n_m^s – równanie (16).
7. Znając pojemność monowarstwy w oparciu o równanie (17) policzyć powierzchnię właściwą żelu krzemionkowego S .
8. Uzyskane wyniki przedstawić w tabelach:

Tab. 1. Krzywa kalibracyjna

Nr kolbki	1	2	3	4	5	6
Stężenie, c_1 (mol/dm ³)						
Absorbancja, A						

Tab. 2. Adsorpcja

Nr kolbki	c_0 [mol/dm ³]	Absorbancja A	c [mol/dm ³]	masa żelu [g]	n^s [mol/g]	c/n^s
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						

9. Podać znalezione wartości:

- pojemność monowarstwy n_m^s ,
- powierzchnię właściwą żelu krzemionkowego.

10. Do opracowania dołączyć wykres krzywej kalibracyjnej i izotermy adsorpcji w postaci liniowej.