

## Wechselwirkungen von synthetischen Polymeren (Polycarboxylaten) mit der Tonmineral-Wasser-Grenzfläche

F. Blockhaus, H.D. Narres und J.-M. Séquaris

Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Forschungszentrum Jülich (KFA), D-52425 Jülich

### Kurzzusammenfassung

Bei niedrigen bis moderaten Konzentrationen einfacher Elektrolyte findet die Adsorption der Polycarboxylate unabhängig von der Art des Schichtsilikates vor allem an den Kantenflächen statt. Die Adsorption wird hierbei insbesondere durch elektrostatische Wechselwirkungen kontrolliert (Anionenaustausch) und hängt damit vom pH-Wert und der Elektrolytkonzentration ab. Adsorbierte Polycarboxylate können durch Phosphate desorbiert werden, wobei die prozentuale Desorption von der Phosphatverbindung, der Phosphatkonzentration und der zuvor adsorbierten Polycarboxylatmenge abhängt. Die Desorptionsergebnisse deuten auf einen Ligandenaustauschmechanismus hin.

### Einleitung

Bei den untersuchten Polycarboxylaten (PCA) handelt es sich um Natriumsalze von Copolymerisaten aus 70% Acryl- und 30% Maleinsäure mit einer mittleren Molmasse von 70000 g/mol. Sie sind zu 2%-5% Bestandteile moderner, phosphatfreier oder phosphat-reduzierter Waschmittel (Opgenorth, 1992). Ihre Aufgabe im Waschprozess ist die Herabsetzung der Redeposition von Schmutzpartikeln (Dispergier- und Sequestriermittel) und die Vermeidung von Inkrustationen anorganischer Salze auf die Textilien (Kristallwachstumshemmer).

Diese Polycarboxylate eignen sich aufgrund ihrer chemischen Struktur und ihres Polyelektrolytcharakters auch als Modellsubstanz zur Untersuchung der Wechselwirkungen von Huminsäuren und Fulvosäuren mit Tonmineralien. Es werden in diesem Beitrag daher die Adsorptions- und Desorptionsprozesse des PCA an der

Tonmineral-Wasser-Grenzfläche unter definierten Bedingungen diskutiert. Dabei werden Ergebnisse zu den Einflußfaktoren auf die Adsorption, wie die Art des Tonminerals, der pH-Wert der Lösung und die Konzentration an 1:1 Elektrolyt gezeigt. Außerdem enthält dieser Beitrag Untersuchungsergebnisse zur Desorption des PCA mit verschiedenen Phosphatverbindungen unterschiedlicher Konzentration und zum Einfluß der PCA-Vorbelegung auf die Desorption.

### Materialien

Die homoionischen Formen der Tonmineralien Kaolinit (Sigma), Illit (Erbslöh, Ungarn) und Montmorillonit (Süd-Chemie, Bayern) wurden durch Austausch mit Natrium-Ionen hergestellt (Blockhaus, 1995). Bei den Polycarboxylaten handelte es sich um das Natrium-Salz eines  $^{14}\text{C}$ -markierten Copolymerisates aus 70 Gew.% Acrylsäure und 30 Gew.% Maleinsäure (BASF) mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von 70000 g/mol und einer spezifischen Aktivität von 192,4 mbq/g. Die Ladungsdichte des PCA beträgt 11,2 meq/g. Als Displacer wurden die Na-Salze von Orthophosphat (Merck) und Triphosphat (Merck) verwendet.

### Methoden

#### Gleichgewichtsisothermen

Die Erstellung der Gleichgewichtsisothermen erfolgte nach dem Batchverfahren. Die Adsorbenskonzentration betrug 5 g/L. Die Dispersionen schüttelten 65 Stunden und anschließend erfolgte die Abtrennung des Feststoffes durch Zentrifugation. Die adsorbierten PCA- bzw. Phosphatmengen wurden durch Bilanzierung der vor und nach der Äquilibration gefundenen Adsorptivkonzentrationen erhalten. Sofern nicht besonders erwähnt, wurden die Adsorptionsmessungen in 0,01 mol/L NaCl und mit Na-Kaolinit als Schichtsilikat durchgeführt. Die Detektion des  $^{14}\text{C}$ -markierten PCA für die Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen erfolgte mit dem Szintillationszähler LS 5000 TA (Beckmann). Die Phosphate wurden kolorimetrisch als Ammoniummolybdatphosphat bestimmt (Murphy und Riley, 1962).

### Desorptionsmessungen

Die Konditionen für die PCA-Vorbelegung des Kaolinites zwecks Desorptionsuntersuchungen entsprachen denen zur Erstellung der PCA-Gleichgewichtsisotherme. Nach Zentrifugation der Gleichgewichtsdispersion erfolgte die Desorption dann durch Austausch der Hälfte des Volumens der überstehenden Phase mit der Displacerlösung. Die Dauer der Desorption betrug 87 Stunden.

### Ergebnisse und Diskussion

#### Adsorption

##### Einfluß verschiedener Tonminerale

Für die Adsorption des PCA an verschiedenen Schichtsilikaten zeigen die Adsorptionisothermen den für Polymere typischen "high-affinity"-Charakter (H-Isothermen). Dabei werden geringe, d.h. umweltrelevante Polymerkonzentrationen fast vollständig adsorbiert, wie aus der Abbildung 1 hervorgeht.

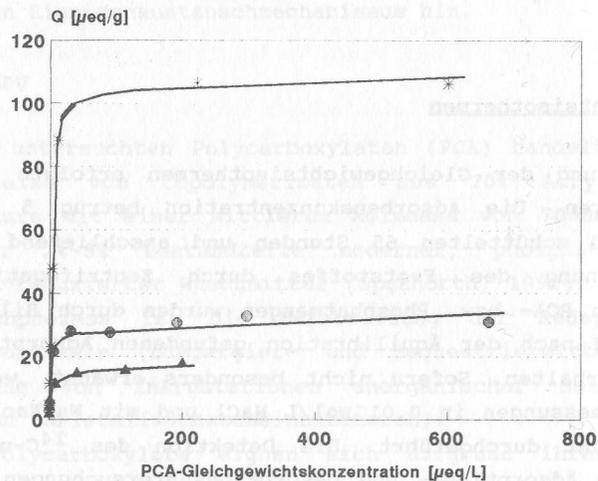


Abb. 1: Adsorptionisothermen von PCA an verschiedenen Schichtsilikaten bei pH 4,2-5,2 ([ $\Delta$ ] Na-Illit; [ $\bullet$ ] Na-Kaolinit; [ $\square$ ] Na-Montmorillonit)

Die maximalen PCA-Adsorptionsmengen an den Schichtsilikaten Na-Illit, Na-Kaolinit und Na-Montmorillonit in 0,01 mol/L NaCl lassen sich mit den aus BET- und elektronenmikroskopischen Messungen abgeschätzten Kantenoberflächen besser korrelieren, als mit den Gesamtoberflächen (Blockhaus; 1991,1995). Es wird daher angenommen, daß die Kantenflächen mit ihren pH-abhängigen Ladungen der Aluminolgruppen der Adsorptionsort für das PCA sind.

##### Einfluß von pH und Elektrolyt auf die PCA-Adsorption an Na-Kaolinit

Das Adsorptionsverhalten des ionisierten PCA am ebenfalls geladenen Kaolinit wird insbesondere durch weitreichende, elektrostatische Wechselwirkungen kontrolliert. Die adsorbierte PCA-Menge hängt dabei vom Dissoziationsgrad des PCA und der Ladung der Kantenfläche, bzw. im Fall des Kaolinites unter Umständen auch von der Ladung der Gibbsitfläche, ab. Die letzteren Eigenschaften sind ihrerseits eine Funktion des pH-Wertes und der Elektrolytkonzentration (Abbildung 2).

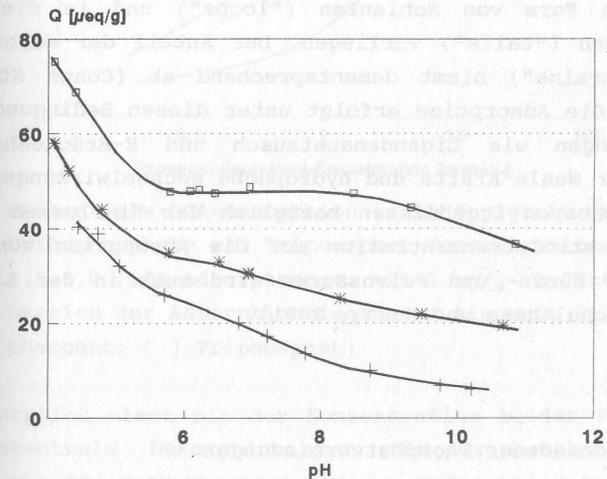


Abb. 2: PCA-Adsorption an Na-Kaolinit als Funktion des pH-Wertes und der NaCl-Konzentration ([ $\times$ ] 0,01 mol/L NaCl; [ $*$ ] 0,1 mol/L NaCl; [ $\square$ ] 1,0 mol/L NaCl; PCA-Konzentration: 655 µeq/L)

Die Adsorptionsmengen nehmen für alle Elektrolytkonzentrationen mit zunehmendem pH-Wert ab. Allerdings ist diese Abnahme für niedrige bis moderate NaCl-Konzentrationen (0,01 mol/L NaCl und 0,1 mol/L NaCl) größer, als für die hohe Konzentration von 1 mol/L NaCl. Die Ergebnisse lassen sich auf das mit steigendem pH-Wert zunehmend ionisierte PCA und auf die zunehmend deprotonierten Kanten- und Gibbsitoberflächen des Kaolinites (Sastry et al. 1995; Blockhaus, 1995) zurückführen. Die Adsorption wird dabei durch intermolekulare Repulsionskräfte zwischen den adsorbierten PCA-Molekülen sowie zwischen dem PCA und der Kaolinitoberfläche herabgesetzt. Diese Dominanz der elektrostatischen Wechselwirkungen gilt insbesondere bei niedrigen bis moderaten NaCl-Konzentrationen. Demgegenüber erhöht sich die Adsorption, insbesondere im basischen pH-Bereich, mit steigender NaCl-Konzentration. Dieser Einfluß der Ionenstärke beruht auf einer zunehmenden Abschirmung der Ladungen und damit auf der Herabsetzung von repulsiven, intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Das adsorbierte PCA-Makromolekül kann daher an der Oberfläche in einer mehr geknäuelten und weniger Platz benötigenden Konformation mit mehr nicht-adsorbierten PCA-Segmenten in Form von Schlaufen ("loops") und in die Lösung ragenden Enden ("tails") vorliegen. Der Anteil der adsorbierten Segmente ("trains") nimmt dementsprechend ab (Cohen Stuart et al., 1991). Die Adsorption erfolgt unter diesen Bedingungen über Wechselwirkungen wie Ligandenaustausch und H-Brückenbindungen sowie Van der Waals Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen. Von vergleichbaren Ergebnissen bezüglich des Einflusses von pH-Wert und Elektrolytkonzentration auf die Adsorption von Huminstoffen bzw. Humin- und Fulvosäuren wird auch in der Literatur berichtet (Schulthess und Huang, 1991).

### Desorption

#### *Einfluß verschiedener Phosphatverbindungen*

Desorptionsuntersuchungen mit Displacern bekannter Affinität zum Adsorbens stellen eine Möglichkeit dar, bessere Einblicke in das Adsorptionsverhalten und den Bindungsmechanismus zu erhalten.

Die Vielzahl der adsorbierten Segmente eines PCA-Moleküles und die damit einhergehende sehr geringe Wahrscheinlichkeit einer gleichzeitigen Ablösung aller Segmente verhindert eine Desorption des PCA durch Verdünnung der Dispersion ("scheinbar irreversible Adsorption"; Kawaguchi, 1990). Aber auch Boden-elektrolyte wie Chloride, Nitrate und Sulfate, die vor allem durch Anionenaustausch an Schichtsilikaten und Metalloxiden adsorbieren, vermögen das PCA nicht zu verdrängen. Im Gegensatz dazu wird bei den Phosphaten eine Desorption des PCA beobachtet, die von der Spezies und seiner Konzentration abhängig ist (Abbildung 3).

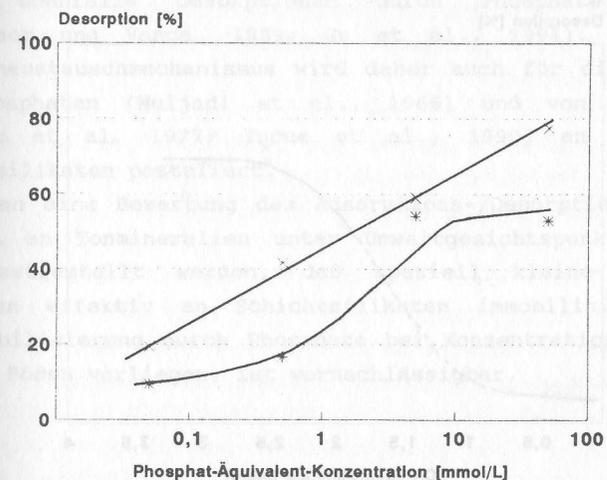


Abb. 3: Prozentuale PCA-Desorption in Abhängigkeit von der Orthophosphat- und Triphosphat-Konzentration bei pH 4,5-5,0 (PCA-Adsorptionsmenge: mit 3 mg/g im Sättigungsbereich der Adsorptionsisotherme liegend; [ ] Orthophosphat; [ ] Triphosphat)

Die Desorption nimmt mit der Konzentration beider Phosphate zu. Die prozentuale Desorption ist für Triphosphat allerdings größer, als für Orthophosphat. Dieser Unterschied beruht auf der größeren Affinität des Triphosphates zum Kaolinit gegenüber dem Orthophosphat ( $K_{ads.(\text{Triphosphat})} > K_{ads.(\text{Orthophosphat})}$ ; Blockhaus, 1995). Ein elektrostatischer Einfluß durch unterschiedliche Ladungsdichten wird nicht beobachtet, da die

Ladungsdichten der beiden Phosphate in diesem pH-Bereich annähernd gleich sind. Die Desorption läßt sich durch eine einfache Austauschreaktion beschreiben (Blockhaus, 1995).

#### Einfluß der PCA-Vorbelegung

Die Desorption des PCA zeigt eine signifikante Korrelation mit der zuvor adsorbierten PCA-Menge, wie aus der in Abbildung 4 dargestellten Abhängigkeit der prozentualen Desorption von der Adsorptionsmenge für eine konstante Triphosphatkonzentration hervorgeht.

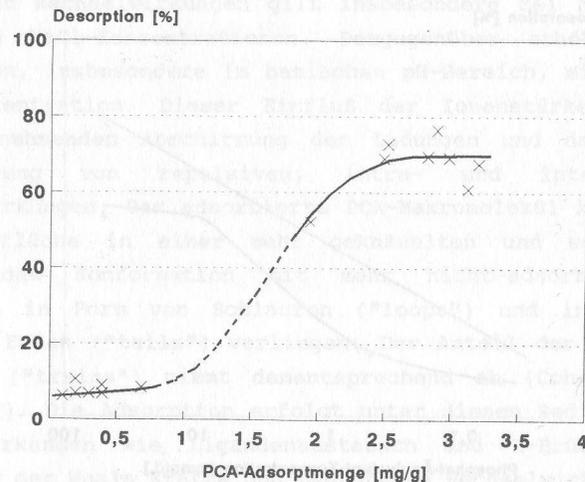


Abb. 4: Einfluß der PCA-Vorbelegung auf die prozentuale Desorption des PCA bei pH 4,5-5,0 (Triphosphatkonzentration: 150 meq/L)

Die Abbildung zeigt deutlich, daß für niedrige Adsorptionsmengen im Bereich einer Monolage (< 1 mg/g) die Desorption annähernd Null ist und mit steigender Adsorptionsmenge ebenfalls ansteigt, bis im Plateaubereich der Adsorptionsisotherme (s. Abb. 1) die prozentuale Desorption bei ca. 70% konstant wird. Dieser Effekt läßt sich auf die Heterogenität der Adsorbatstruktur des PCA je nach gebundener Menge zurückführen. Nach dem Loop/Train/Tail-Modell ändert sich entlang der Adsorptionsisotherme das Verhältnis der einzelnen Segmentanordnungen. Im Anfangsbereich der Isotherme

adsorbiert das PCA in einer gestreckten Konformation mit einem hohen "train"-Anteil pro Makromolekül. Aufgrund der begrenzten Oberfläche nimmt der Anteil der Bindungsstellen pro Polymermolekül mit steigender PCA-Gleichgewichtskonzentration ab, so daß die Desorption des Polymers erleichtert wird.

Der große Phosphat-Überschuß, der zur Verdrängung des PCA notwendig ist, und das besonders fest am Kaolinit gebundene PCA im Anfangsbereich der Adsorptionsisotherme sind mit der Annahme einer PCA-Wechselwirkung mit Kaolinit nach dem Ligandenaustauschmechanismus vereinbar. Für die unter vergleichbaren Bedingungen an Schichtsilikaten adsorbierenden Huminstoffe werden ebenfalls Desorptionen durch Phosphate beobachtet (Stevenson und Vance, 1989; Gu et al., 1994). Ein solcher Ligandenaustauschmechanismus wird daher auch für die Adsorption von Phosphaten (Muljadi et al., 1966) und von Huminstoffen (Parfitt et al. 1977; Inoue et al., 1990) an Gibbsit und Schichtsilikaten postuliert.

Nimmt man eine Bewertung des Adsorptions-/Desorptionsverhaltens von PCA an Tonmineralien unter Umweltgesichtspunkten vor, so kann festgestellt werden, daß speziell kleine PCA-Konzentrationen effektiv an Schichtsilikaten immobilisiert werden. Eine Mobilisierung durch Phosphate bei Konzentrationen, wie sie z.B. in Böden vorliegen, ist vernachlässigbar.

## Literatur

- Bidwell, J. I., Jepson, W. B., Toms, G. L., 1970: The interaction of kaolinite with polyphosphate and polyacrylate in aqueous solutions-some preliminary results, *Clay Minerals*, 8, 445-459
- Blockhaus, F., Dissertation, Universität Düsseldorf, 1995 (in Vorbereitung)
- Blockhaus, F., Séquaris, J.-M., Schwuger, M. J., 1991: Zur Adsorption von polymeren Waschmittelhilfsstoffen an umwelt-relevanten Bodenkomponenten (Montmorillonit), *Tenside Surf. Det.*, 28, 447-450
- Cohen Stuart, M. A., Fler, G. J., Lyklema, J., Norde, W., Scheutjens, J. M. H. M., 1991: Adsorption of ions, polyelectrolytes und proteins; *Adv. Colloid Interface Sci.*, 34, 477-535
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J. F., 1994: Adsorption and Desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanism and models, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 38-46
- Inoue, K., Zhao, L. P., Huang, P. M., 1990: Adsorption of humic substances by hydroxyaluminium- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1166-1172
- Kawaguchi, M., 1990: Sequential polymer adsorption: competition and displacement process., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 32, 1-41
- Muljadi, D., Posner, A. M., Quirk, J. P., 1966: The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite, *J. Soil Sci.*, 17; 212-229, 230-237
- Murphy, J., Riley, J. P., 1962: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27, 31-36
- Opgenorth, H.-G., 1992: Polymeric Materials Polycarboxylates, in *The Handbook of Environmental Chemistry, Teil III, F.*; (Hrsg. Hutzinger, O.); Springer-Verlag, Berlin, 337-350
- Parfitt, R. L., Fraser, A. R., Farmer, V. C., 1977: Adsorption on hydrous oxides. III. fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite, *J. Soil Sci.*, 28, 289-296
- Sastry, N. V., Séquaris, J.M., Schwuger, M. J., 1995: Adsorption of polyacrylic acid and sodium dodecylbenzene sulfonate on kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.*, im Druck.
- Schulthess, C. P., Huang, C. P., 1991: Humic and fulvic acid adsorption by silicon and aluminium oxide surfaces on clay minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 34-42
- Stevenson, F. J., Vance, G. F., 1989: Naturally occurring aluminium-organic complexes, in *The environmental chemistry of aluminium*, (Hrsg. Sposito, G.), CRC Press, Boca Raton, Florida, 117-145