

# SAIPPUALIUOKSEN SÄHKÖKEMIA

## 09-2009

### JOHDANTO

The surfactant industry is one of the most creative and antique chemical activities. Soap was known already by ancient Egyptians in 2500 b.C. Surfactants are widely used at home and in almost all industries: cosmetics, pharmaceuticals, oil recovery, laundry, mineral processing, pesticides, paper and metallurgical industry, among others. In the United States, the sales of cleaning products in 1995 were of 9,600 million dollars. About 21 % of these products were soaps [1]. Although the proportion of soaps in the surfactant industry is slowly diminishing in comparison with synthetic surfactants, the absolute amount of soaps produced increase with time due to the rapid increase of the surfactant industry [2]. In spite of their sensibility to acid media and polyvalent metal ions, soaps are the option for several applications because of their complete biodegradability, low price and toxicity among other properties. Some additives such as substances which complex the polyvalent cations may be used to avoid the soaps' disadvantages. For almost all the uses of soaps, it is preferable to employ inexpensive mixtures instead of pure, expensive soaps. The combination of several chain lengths and structures gives to the mixture abilities which are impossible to obtain with a single component. For instance, the best wetting effect is observed with detergents having 7 carbon atoms in their saturated chain ( $n_C$ , without considering the polar head group). The best solubilisation of fats and oils is obtained by surfactants having  $n_C = 13$ . The common solution is to use a 11 to 13- carbon atoms chain. The effects of using a mixture having  $n_C = 11 - 13$  in average are better than those obtained with a single surfactant with this chain length, besides they are cheaper. Emulsions are better stabilised by mixtures than by single surfactants. Different applications need different  $n_C$  average values: the stabilisation of oil-in-water (O/W) emulsions need more hydrophilic mixtures (having low  $n_C$  average values) than the stabilisation of water-in-oil (W/O) emulsions, which need large  $n_C$  average values. Surfactants employed in hot media need larger  $n_C$  average values than those used in cold ones, therefore the importance of knowing of the  $n_C$  average value of a natural mixture is capital.

Natural oils and fats have different fatty acid in their structure. Since soaps are obtained by saponification of these compounds, ordinary soaps are mixtures of several different fatty acid salts. Because of the “liquid” nature of the micelle hydrocarbon core [3], mixtures of members of the same homologous series of surfactants (e.g., soaps) behave as ideal mixtures in solution [4], therefore it is possible to use average properties (such as number average molecular weight) to describe them.

Since soaps are salts of weak acids, they undergo hydrolysis. This hydrolysis is enhanced by the formation of micelles, which solubilise the formed fatty acid. For several applications, a high pH enhances the detergency. As an example, the optimal pH for wool cleaning is between 7 and 8, between 9 and 10 for cotton, and for technical purposes, the pH may be of 11 or higher [5]. Consequently, the knowledge of the hydrolysis properties of a given soap mixture is of practical importance. All of these properties are also of theoretical interest because they give information on micelle structure such as solubilisation capability, Stern layer properties and micelle composition.

#### LITERATURE CITED

- 1.- Ainsworth S.J., *Chem. Eng News* **1996**, 73, 32
- 2.-Greek, B.F., *Chem Eng News* **1990** 68, 37
- 3.-a) Clifford, J., Pethica, B.A., *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 61, 182 - b) Corkill, J.M., Goodman, J.F., Walker, T., *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 768 - c) Schulz, P.C., *Anales Asoc. Quím. Argentina* **1981**, 69, 185 -d) Shinoda, K., Soda, T., *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 2072 - e) Tanaka, M., Kaneshina, S., Shin-No, K., Okajima, T., Tomida, T., *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 46, 132 -f) Waggoner, A.S., Keith, A.D., Griffith, O.H., *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 4129 - g) Griffith, O.H., Waggoner, A.S., *Accounts Chem. Res.* **1969**, 2, 17 - h) Shinitzky, M., Diandoux, A., Gitler, C., Weber, G., *Biochem.* **1971**, 10, 2106
- 4.-Scamehorn J.F., in Scamehorn J.F., Ed, *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*, ACS Symp. Series 311, ACS, Washington **1986**
- 5.-Schukin E.D., Petersov A.V., Amelina E.A., *Quimica Coloidal*, MIR, Moscow **1988** (Edition in Spanish),

*lainaus ja kuvat lähteestä:*

AN UNDERGRADUATE PHYSICAL CHEMISTRY EXPERIMENT ON  
SURFACTANTS: ELECTROCHEMICAL STUDY OF A COMMERCIAL SOAP.

Pablo C. Schulz Danièle Clause

Journal of Chemical Education • Vol. 80 No. 9 September 2003

Työssä tutkitaan johtokyky- ja pH-mittauksilla tavallisen palasaippuan kemiallista koostumusta ja misellien ja aggregaattien muodostumista vesiliuoksissa.

Kriittisen misellinmuodostuskonsentraatio (c.m.c.) (ks. lisää työstä ”pintajännitys”) riippuu ketjun keskellä olevien hiiliatomien määrästä ( $n_C$ ) seuraavasti

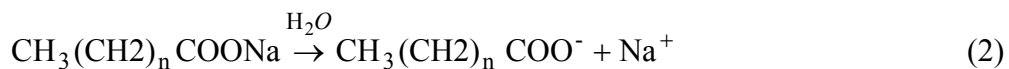
$$\log(c.m.c) = a + \Phi_{CH_2} \cdot n_C \quad (1)$$

missä  $a$  on vakio ja  $\Phi_{CH_2}$  on metyleeniryhmän misellinmuodostuksen Gibbsin energia. Koska saippualla hiilivetyketjun kasvaminen lisää misellien muodostumista,  $\Phi_{CH_2}$  on negatiivinen.

Soap	$n_C$	CMC % w/v	M g
Sodium octanoate	7	6.65	166.20
Sodium decanoate	9	1.75	194.25
Sodium dodecanoate	11	0.467	222.30
Sodium tetradecanoate	13	0.18	250.36
Sodium hexadecanoate	15	0.047	278.41
Sodium octadecanoate	17	0.0092	306.46

*Taulukko 1: Eräiden saippuoiden ominaisuuksien vaikutus kriittiseen misellinmuodostuskonsentraatioon*

Tavallinen saippua on rasvahappojen natriumsuola  $CH_3-(CH_2)_n - COONa$ , joka hydrolysoituu vesiliuoksessa.



Tällöin muodostuu emäksinen liuos, jossa syntyy myös jonkin verran myös rasvahappoa



Rasvahappo (HA) on heikko happo ja sen konjugaatti-ioni ( $A^-$ ) vahva emäs, jolloin yhtälölle voidaan kirjoittaa tasapainovakio (olettaen, että liuoksessa on vain yo. komponentteja)

$$K_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \quad (4)$$

Kun tiedetään, että  $[HA] = [OH^-]$  ja vahvan emäksen ja heikon hapon suolalle pätee

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \quad (5)$$

missä  $K_w$  on veden ionitulo  $K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$ , voidaan saippuan konsentraatiota arvioida pH-mittauksesta seuraavasti

$$[A^-] = |saippua| = \frac{K_a \cdot [OH^-]^2}{K_w} = \frac{K_a \cdot K_w}{[H_3O^+]^2} \quad (6)$$

jolloin saadaan

$$pH = -\log[H_3O^+] = \frac{1}{2} \log |saippua| - \frac{1}{2} \log K_a \cdot K_w \quad (7)$$

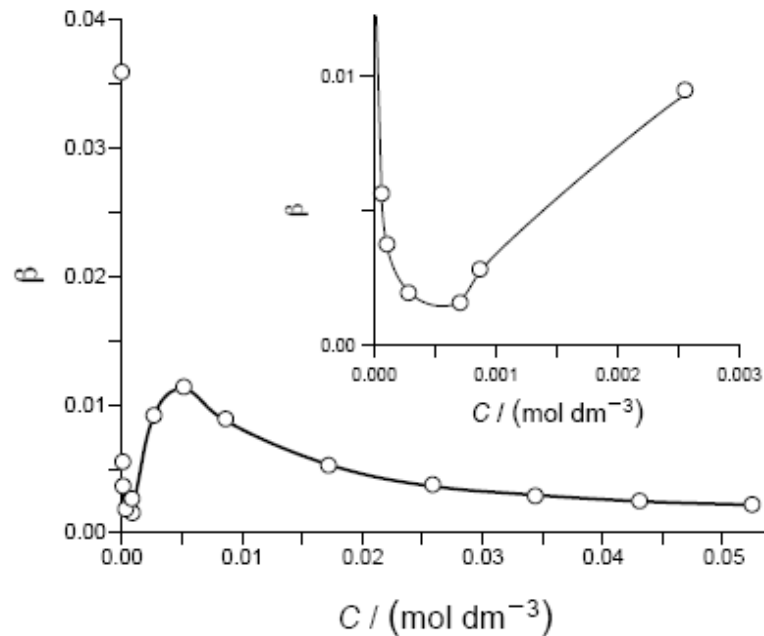
Saippuan hydrolyysisastetta  $\beta$  liuoksessa voidaan arvioida seuraavasti

$$\beta = \frac{OH^-}{[saippua]} \quad (8)$$

Normaalisti hydrolyysiaste pienenee konsentraation funktiona. Saippuoliuoksessa voi muodostua misellejä hydrofobisten rasvahappomolekyylien ympärille, jolloin ne ovat eristyksissä vesiliuoksesta. Tällöin tasapainotilanne yhtälössä (3) siirtyy tuotteiden puolelle ja hydrolyysiaste  $\beta$  kasvaa, kunnes rasvahappomolekyylien ympärille muodostuneiden misellien määrä saavuttaa maksimiarvonsa ja hydrolyysiaste alkaa taas laskea (ks. kuva 1).

On havaittu, että hydrolyysiasteen minimikohdasta voidaan arvioida saippuoliuokselle konsentraatio  $C_F$ , jossa alkaa muodostua aggregaatteja (esim. dimeerejä, saostuvaa rasvahappoa)

$$C_F = \frac{K_b}{\beta_{\min}} = \frac{K_w}{K_a \cdot \beta_{\min}} \quad (9)$$



Kuva 1: Saippuan hydrolyysiaste  $\beta$  konsentraation funktiona eräälle saippuoliukselle

## TYÖN SUORITUS

Kaupasta saatavassa saippuassa on suurin osa vettä. Leikkaa **sopiva määrä** saippuaa pieniksi lastuiksi ja kuivata lämpökaapissa 110 °C päivän ajan (turvallisuussyistä lämpökaappia ei kannata jättää yöksi vahtimatta päälle). Jauha kuivaneet saippuapalat huhmareessa ja kuivata vielä n. tunnin ajan lämpökaapissa. Valmista saippuajauheesta ja ionivaihdetusta vedestä 750 ml saippuoliosta, jossa saippuan pitoisuus on 1 g / 100 ml eli 1 % (w/v). Käytä tarvittaessa magneettisekoittajaa ja lämpölevyä. Laimenna mittausliuokset taulukon 2 perusteella. Tee tarvittavat välilaimennokset, kutakin näytettä tarvitaan mittaukseen n. 200 ml. Määritä kunkin liuoksen johtokyky ja pH edeten laimeimmasta väkevimpään. Saippuan liukoisuuden varmistamiseksi mittaukset tehdään 30 °C lämpötilassa käyttäen vesihaudetta.

Näyte	C % (w/v)	Näyte	C % (w/v)
1	1	8	0,025
2	0,75	9	0,015
3	0,5	10	0,01
4	0,25	11	0,0075
5	0,1	12	0,005
6	0,075	13	0,0025
7	0,05	14	0,001

Taulukko 2: Mitattavien saippuoliuosten laimennokset

## TULOSTEN KÄSITTELY

Piirrä johtokyky  $\kappa$  konsentraation funktiona ja arvioi kuvaajasta kriittinen misellinmuodostuskonsentraatio c.m.c epäjatkuvuuskohdasta. Piirretään taulukon 1 arvoista yhtälön (1) avulla kuvaaja ja määritä siitä seoksen c.m.c:n avulla tutkittavan saippuaseoksen hiilivetyketjun hiilien keskimääräinen määrä  $n_C$  ja sen perusteella taulukosta 1 molekyyli­massa tutkitussa saippuassa. Huomaa, että hiilien määrä ei saippuapalassa todennäköisesti ole kokonaisluku. Laske molekyyli­massan avulla saippu­aliuosten todelliset konsentraatit (mol/l).

Arvioi pH-mittausten perusteella saippuasta muodostuneen rasvahapon happovakio  $K_a$  yhtälön (7) avulla eli kuvaajasta se osa, johon piirretyn suoran kulmakerroin on  $\sim 0.5$ . Laske saippuan hydrolyysiaste  $\beta$  yhtälöstä (8), kun tiedetään, että  $[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14}$  ja piirrä kuvaaja hydrolyysiasteesta konsentraation funktiona. Määritä kuvaajasta hydrolyysiasteen minimiarvo  $\beta_{\text{min}}$  ja laske yhtälön (9) avulla se konsentraatio  $C_F$ , jossa saippu­aliuokseen alkaa muodostua aggregaatteja.

### Työselostuksessa pohdittavaa

Onko saamiesi tulosten perusteella aggregaattien muodostuminen saippu­aliuoksessa todennäköistä?