



بررسی اثر دما و نمک بر غلظت بحرانی مواد فعال سطحی با به کارگیری روش هدایت سنجی

سرمقام سالاری^۱، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران

محمدعلی احمدی*^۲، سید رضا شادی زاده^۳، دانشگاه صنعت نفت

چکیده

پس از اعمال روش های اولیه و ثانویه بازیافت نفت، بیش از ۶۰ درصد نفت اولیه در مخزن باقی می ماند. مواد فعال کننده سطحی^۱ می توانند کثکث سطحی بین دو فاز آب و نفت باقیمانده را کاهش دهند. دما و نمک دو عامل بسیار مؤثر در رفتار مواد فعال کننده سطحی در مخزن هستند. رفتار مواد فعال کننده سطحی در غلظت بحرانی مایسل (CMC)^۲ خلاصه می شود و با توجه به این مطلب هدف این تحقیق بررسی رفتار غلظت بحرانی دو ماده فعال کننده سطحی مورد استفاده یعنی سدیم دودسیل سولفات (SDS)^۳ به عنوان ماده فعال کننده سطحی آنیونی و ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB)^۴ به عنوان ماده فعال کننده سطحی کاتیونی در شرایط مختلف دما و غلظت نمک می باشد. برای دست یابی به این هدف، روش هدایت سنجی الکترونیکی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که با افزایش میزان نمک، غلظت بحرانی مواد فعال کننده سطحی کاهش می یابد. به علاوه تغییرات غلظت بحرانی مایسل در دماهای مختلف از ۲۵ تا ۶۵ درجه سانتی گراد با افزایش ۵ درجه ای بررسی شد که نشان داد با افزایش درجه حرارت، غلظت بحرانی مایسل مواد فعال سطحی افزایش می یابد.

واژگان کلیدی

غلظت بحرانی مایسل، مواد فعال کننده سطحی، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB)، دما، نمک

مقدمه

می دهد. ساختمان این مولکول ها از دو گروه با قطبیت کاملاً متفاوت تشکیل شده است. گروه حلال گریز که نسبت به حلال جاذبه بسیار ضعیفی دارد و گروه حلال دوست که نسبت به حلال جاذبه زیادی دارد. به همین دلیل چنین مولکول هایی را آمفیفیل، ناجور قطبی یا قطبی-غیر قطبی نیز می نامند. وجود دو قسمت با خصیلت های متضاد روی مولکول های ماده فعال کننده سطحی به آنها خواصی نظیر کاهش کشش سطحی، تشکیل مایسل و انحلال مواد غیر قطبی می دهد. تغییر شرایط محیطی از قبیل دما، قدرت یونی، PH و غیره به دلیل آنکه میزان آب گریزی را تغییر می دهند، باعث تغییر فعالیت سطحی ماده فعال کننده سطحی می شوند (Ottewill, 1984).

مواد فعال کننده سطحی ممکن است بر اساس طبیعت گروه سرشان به عنوان آنیونی، کاتیونی، غیر یونی و دو یونی تقسیم می شوند (Ottewill, 1984). مواد فعال کننده سطحی آنیونی به طور گسترده در فرآیندهای ازدیاد برداشت مورد استفاده قرار می گیرند؛ چراکه این مواد با داشتن بار سطحی منفی به طور نسبی کمترین میزان جذب سنگ های مخازن ماسه سنگی را دارند. مواد فعال کننده

مواد فعال کننده سطحی که بعضی اوقات پاک کننده نیز نامیده می شوند به طور وسیعی در فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی استفاده می شوند. این مواد مولکول های دو خصیلتی هستند؛ با یک سر قطبی و آب دوست که سر نامیده می شود و یک زنجیره هیدروکربنی بلند که غیر قطبی و آب گریز است و معمولاً دم نامیده می شود. گروه دم معمولاً از زنجیره های طویل بدون شاخه یا شاخه دار آلکیلی به طول ۸-۲۰ اتم کربن، زنجیر طویل آلکیل بنزنی به طول ۱۵-۸ اتم کربن، آلکیل نفتالین ها با زنجیر آلکیلی به طول بیش از سه اتم کربن، زنجیره های طویل فلئوروکربنی، گروه پلی سیلوکسان و پلیمرهای اکسی اتیلنی و اکسی پروپیلنی با وزن مولکولی زیاد تشکیل شده است. گروه سر در مولکول ماده فعال کننده سطحی قطبی یا یونی است. در فعال کننده های یونی، به منظور خنثی کردن بار گروه سر، یک یون دارای بار مخالف نیز حضور دارد. این مواد را از آن جهت عامل فعال کننده سطحی می نامند که غلظت کمی از آنها در یک سیستم، انرژی آزاد سطح تماس بین فازهای موجود آن سیستم را تغییر

* نویسنده عهده دار مکاتبات (ma.ahmad.put@gmail.com)

سطحی آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) تهیه شده از شرکت Merck group با خلوص ۹۹ درصد و فعال کننده سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) تهیه شده از شرکت Sigma-Aldrich با خلوص ۹۹ درصد هستند.

در این مطالعه، دستگاه مورد استفاده برای محاسبه غلظت بحرانی مایسل مواد فعال کننده سطحی، دستگاه هدایت سنج^۵ شرکت Crison است. کوره^۶ برای آزمایش تأثیر دما استفاده شده است. هم چنین لازم به ذکر است آب مورد استفاده برای ساخت محلول های فعال کننده سطحی، آب مقطر با هدایت سنجی نزدیک به صفر انتخاب شده تا اندازه گیری هدایت سنجی محلول های ساخته شده با بیشترین دقت صورت پذیرد.

۲-۱- آزمایش های مربوط به غلظت بحرانی مایسل مواد فعال کننده

سطحی

برای اندازه گیری غلظت بحرانی مایسل محلول فعال کننده سطحی، روش های متفاوتی مثل کشش سطحی، جذب، هدایت سنجی الکتریکی و هدایت سنجی گرمایی وجود دارد. با توجه به خصوصیات مواد فعال کننده سطحی مورد استفاده، برای محاسبه غلظت بحرانی مایسل، روش هدایت سنجی استفاده شده است. در این روش هدایت سنجی نمودار هر غلظت ماده فعال کننده سطحی بر حسب میزان غلظت مورد استفاده رسم می شود که نقطه شکست منحنی بیانگر غلظت بحرانی مایسل ماده فعال کننده سطحی است.

غلظت بحرانی مایسل ماده فعال کننده سطحی با اندازه گیری ضریب هدایت سنجی در دمای ۶۵-۲۵ درجه سانتی گراد با فواصل دمایی ۵ درجه ای تعیین می شود. غلظت محلول فعال کننده سطحی آنیونی SDS در بازه ۶۰۰۰-۵۰۰ ppm و غلظت فعال کننده سطحی کاتیونی CTAB در بازه ۱۰۰۰۰-۱۰۰ ppm می باشد. مقدار غلظت بحرانی مایسل از تقاطع دو قسمت خطی نمودار ضریب هدایت سنجی بر حسب غلظت فعال کننده سطحی به دست می آید.

۳-۱- اثر دما بر غلظت بحرانی مایسل مواد فعال کننده سطحی

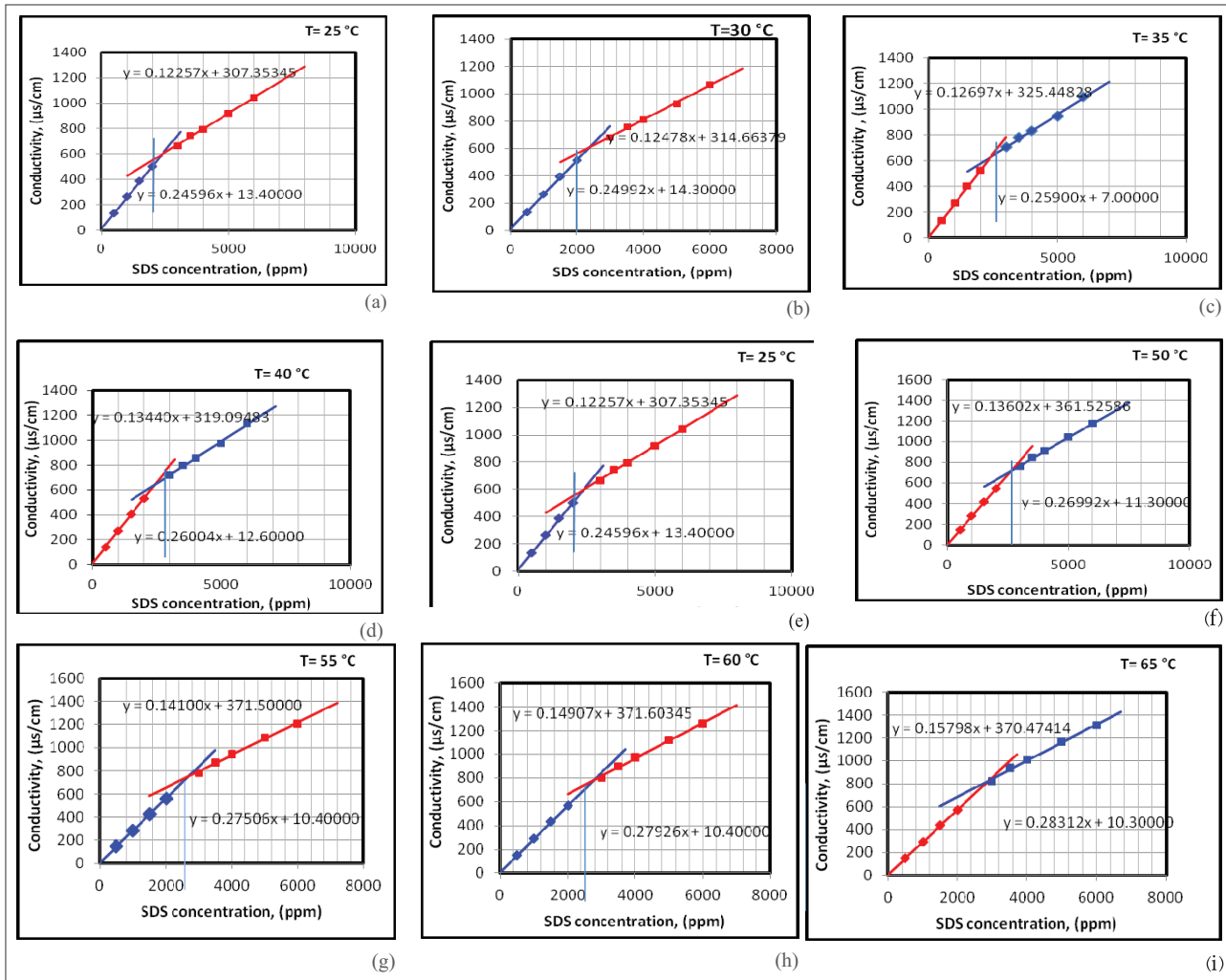
افزایش دما می تواند آثار زیادی بر غلظت بحرانی مایسل مواد

سطحی غیر یونی به طور عمده به عنوان ماده همراه فعال کننده سطحی برای بهبود رفتار فازی سیستم به کار می روند. اگرچه این مواد در برابر شوری زیاد بادوام تر هستند اما خواصشان جهت کاهش کشش سطحی به خوبی مواد فعال کننده سطحی آنیونی نیست. به همین دلیل از مخلوط مواد فعال کننده سطحی آنیونی و غیر یونی به منظور افزایش مقاومت در برابر شوری زیاد استفاده می شود. مواد فعال کننده سطحی کاتیونی، در مخازن ماسه سنگی به شدت جذب می شوند و بنابراین این مواد به طور کلی در مخازن ماسه سنگی استفاده نمی شوند. این مواد می توانند در مخازن کربناته جهت تغییر ترشوندگی از نفت دوست به آب دوست به کار روند. مواد فعال کننده سطحی ترکیبی شامل دو گروه و به صورت ترکیب آنیونی-غیر یونی، کاتیونی-غیر یونی یا آنیونی-کاتیونی هستند که در برابر شوری و دماهای زیاد مقاوم ولی بسیار گران قیمت می باشند (Lake, 1989). گاهی اوقات ممکن است مواد فعال کننده سطحی بر اساس وزنشان به گروه های بی با وزن مولکولی کم یا زیاد تقسیم شوند. برای مطالعه بیشتر در خصوص مواد فعال کننده سطحی که در فرآیندهای ازدیاد برداشت استفاده می شوند و تأثیر ساختار آنها بر خواصشان به ترتیب به (Akstinat, 1981) و (Graciaa et al, 1983, 1982) و (Barakat et al) مراجعه شود. یکی از خواص مهم مواد فعال کننده سطحی، غلظت بحرانی مایسل است که برای هر ماده منحصر به فرد است. غلظت بحرانی مایسل به غلظتی از مواد فعال کننده سطحی اطلاق می شود که در آن اولین مایسل شکل گیرد. لازم به ذکر است غلظت بحرانی مایسل هر ماده فعال کننده سطحی با تغییر دما و شوری محیط تغییر می کند. بنابراین بررسی رفتار مواد فعال کننده سطحی نسبت به دما و شوری می تواند کمک به سزایی در انتخاب ماده فعال کننده سطحی برای اهداف مختلف از جمله ازدیاد برداشت نفت به روش تزریق مواد شیمیایی داشته باشد. لذا در این مقاله رفتار دو نوع ماده فعال کننده سطحی کاتیونی و آنیونی نسبت به تغییرات دما و شوری مورد بررسی قرار گرفته است.

۱- مواد و شیوه انجام آزمایش

۲-۱- محلول های فعال کننده سطحی

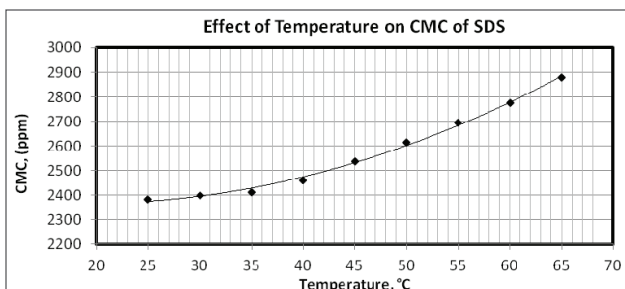
مواد فعال کننده سطحی استفاده شده در این آزمایش ها فعال کننده



شکل ۱ | ضریب هدایت‌سنجی محلول بر حسب غلظت ماده فعال‌کننده سطحی SDS در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵، ۶۰ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب در شکل‌های a تا i

جدول ۱ | مقادیر غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال‌کننده سطحی SDS در دماهای ۲۵-۶۵ درجه سانتی‌گراد

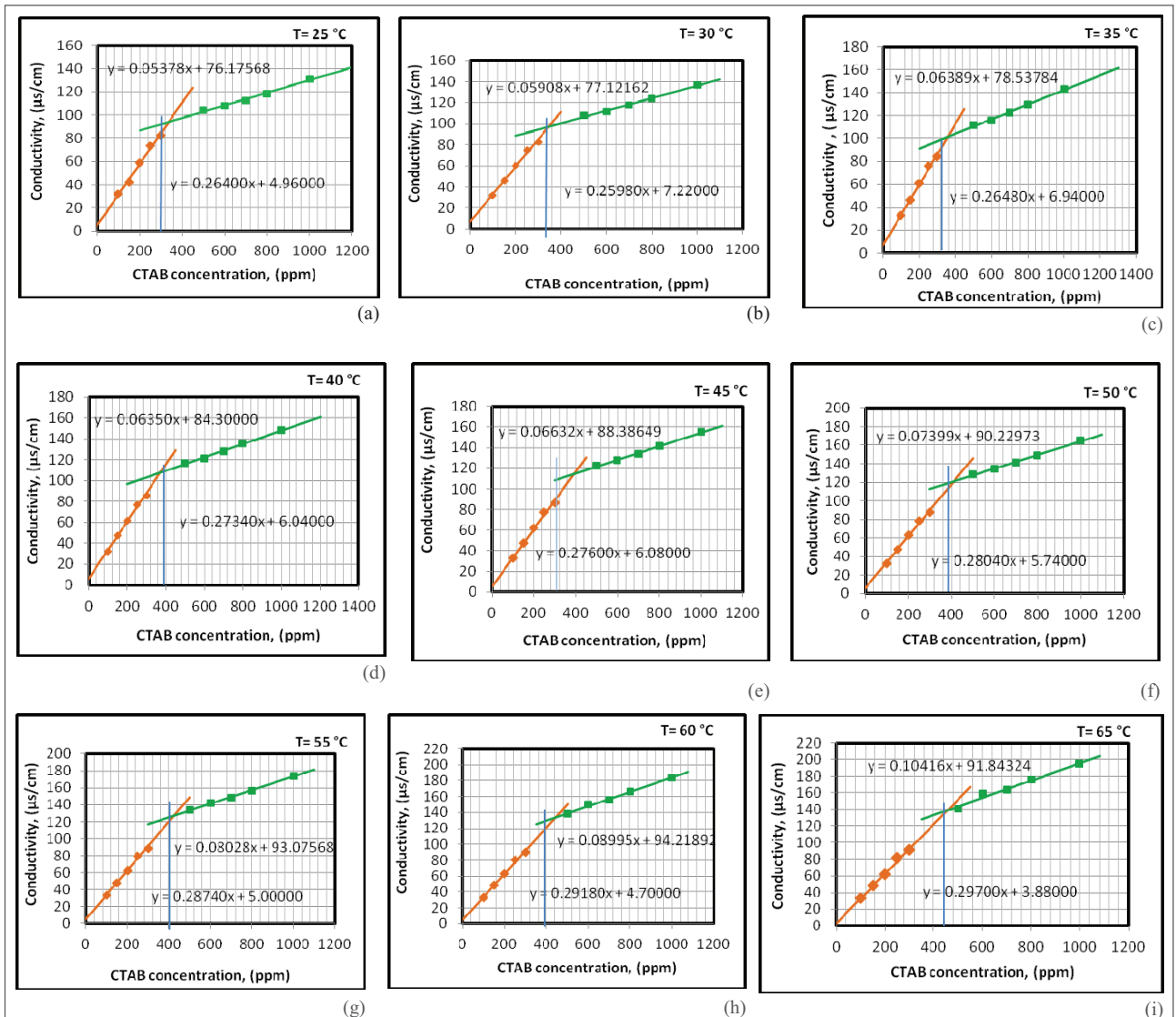
Temperature (°C)	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰	۴۵	۵۰	۵۵	۶۰	۶۵
CMC Concentration (ppm)	۲۸۷۸	۲۷۷۴	۲۶۹۴	۲۶۱۶	۲۵۳۶	۲۴۶۰	۲۴۱۲	۲۴۰۰	۲۳۸۲



شکل ۲ | وابستگی غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال‌کننده سطحی SDS به دما

فعال‌کننده سطحی مختلف داشته باشند. شکل ۱- رفتار هدایت الکتریکی غلظت‌های مختلف ماده فعال‌کننده سطحی SDS را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. تقاطع دو خط راست در غلظت‌های مختلف نشانگر غلظت بحرانی مایسل است. در مورد فعال‌کننده سطحی آنیونی SDS اگرچه غلظت بحرانی مایسل افزایش می‌یابد اما تأثیر دما در تغییر آن کم است. غلظت بحرانی مایسل مربوط به SDS با افزایش دما زیاد می‌شود. در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد غلظت بحرانی مایسل SDS در حدود ۲۳۸۲ ppm است. به ازای هر ۵ درجه سانتی‌گراد، دما تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد.

شکل ۲- وابستگی ضریب غلظت بحرانی مایسل ماده فعال‌کننده سطحی SDS به دما را نشان می‌دهد. مقادیر غلظت



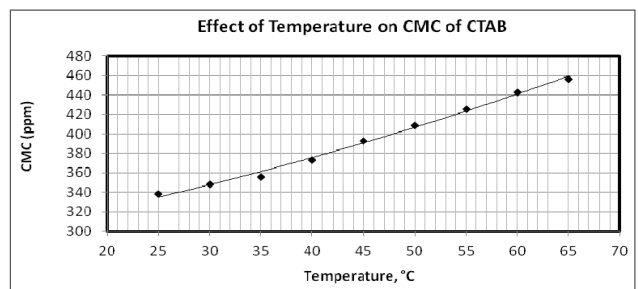
شکل ۳ ضربیب هدایتسنجی محلول بر حسب غلظت ماده فعال‌کننده سطحی CTAB در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵، ۶۰ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب در شکل‌های a تا i

بحرانی مایسل SDS در دماهای مختلف نیز در جدول ۱- نمایش داده شده که کمترین مقدار غلظت بحرانی ماسیل در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است. با افزایش دمای محلول مقدار غلظت بحرانی مایسل به آرامی افزایش یافته و بعد از دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به شدت افزایش می‌یابد.

اثر دما روی غلظت بحرانی مایسل مواد فعال‌کننده سطحی در محلول‌های آبی معمولاً توسط دو عامل مخالف آنالیز می‌شود. اول اینکه با افزایش دما، درجه آب‌پوشی گروه آب‌دوست کاهش می‌یابد که عاملی مناسب برای تشکیل مایسل است. عامل دیگر اینکه افزایش دما سبب شکستن ساختار آب اطراف گروه آب‌گریز می‌شود این امر که عاملی نامطلوب برای تشکیل مایسل است. با توجه به اینکه

جدول ۲ مقادیر غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال‌کننده سطحی CTAB در دماهای ۲۵-۶۵ درجه سانتی‌گراد

Temperature (°C)	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰	۴۵	۵۰	۵۵	۶۰	۶۵
CMC Concentration (ppm)	۳۳۸	۳۴۸	۳۵۶	۳۷۳	۳۹۳	۴۰۹	۴۲۵	۴۴۳	۴۵۶



شکل ۴ وابستگی غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال‌کننده سطحی CTAB به دما



عامل اخیر با افزایش دما بر عامل نخست غالب می‌شود، غلظت بحرانی مایسل نیز با افزایش دما افزایش می‌یابد.

شکل ۵- مقدار غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال کننده سطحی SDS را به صورت تابعی از غلظت کلرید سدیم نشان می‌دهند. برای کلرید سدیم دو غلظت ۱۰۰۰ ppm و ۴۰۰۰ ppm در نظر گرفته شده است. مقادیر غلظت بحرانی مایسل محلول SDS در جدول ۳- نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۶- مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نمک، غلظت بحرانی مایسل SDS کاهش می‌یابد. غلظت تشکیل مایسل، جایی است که در آن مایسل‌ها تعادل مولکول‌های آزاد و پوسته‌های سطحی را آشکار می‌کنند و گروه‌های سر مواد فعال کننده سطحی یونی مایسل‌ها در تماس با آب باردار شده‌اند. بنابراین افزودن کلرید سدیم به عنوان نمک در محلول و افزایش یون‌های نمک منجر به کاهش نیروی دافعه بین گروه‌های سر ماده فعال کننده سطحی می‌شود. علاوه بر این کاهش نیروهای دافعه بین بارهای یون‌های جذب شده مشابه اجازه تشکیل بسته‌های نزدیک‌تر و در نتیجه کاهش میزان غلظت بحرانی مایسل می‌شود. شکل ۷- مقادیر غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال کننده سطحی CTAB را به عنوان تابعی از غلظت کلرید سدیم با دو غلظت مختلف نشان می‌دهد.

شکل ۸- مقایسه بین سه نقطه؛ نقطه اول غلظت بحرانی مایسل بدون حضور نمک، نقطه دوم غلظت بحرانی مایسل در غلظت ۱۰۰ ppm کلرید سدیم و نقطه سوم غلظت بحرانی مایسل در غلظت

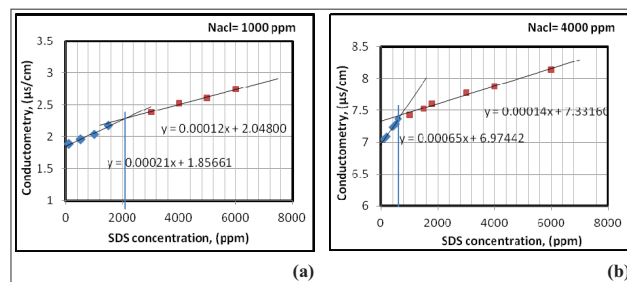
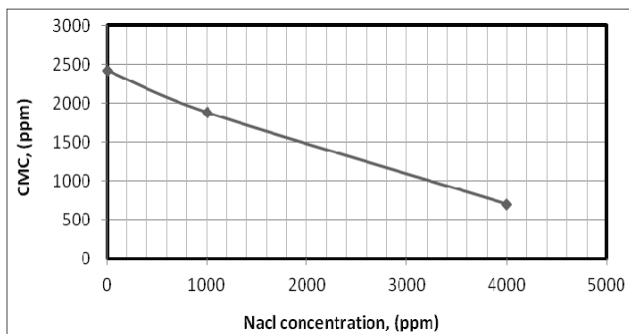
مقدار غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال کننده سطحی CTAB در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، ۳۳۸ ppm است. شکل ۳- تأثیر افزایش دما بر غلظت بحرانی مایسل ماده فعال کننده سطحی CTAB از ۲۵ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد به ازای هر ۵ درجه سانتی‌گراد افزایش دما را نشان می‌دهد.

شکل ۴- وابستگی ضریب غلظت بحرانی مایسل ماده فعال کننده سطحی CTAB به دما را نشان می‌دهد. مقادیر غلظت بحرانی مایسل در دماهای مختلف در جدول ۲- نمایش داده شده که کمترین مقدار غلظت بحرانی مایسل در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است. با افزایش دمای محلول مقدار غلظت بحرانی مایسل به آرامی افزایش یافته و بعد از دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به شدت افزایش می‌یابد.

۱-۴- اثر نمک بر غلظت بحرانی مایسل مواد فعال کننده سطحی

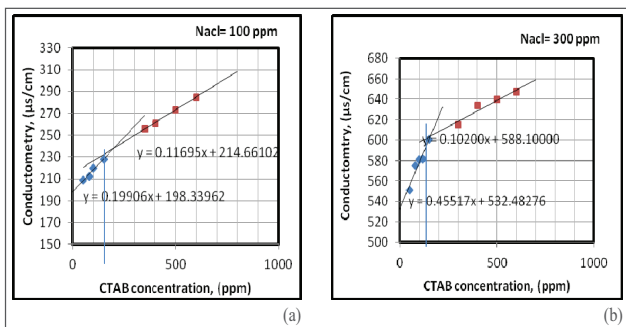
برای بررسی تأثیر نمک از کلرید سدیم با دو غلظت مختلف استفاده شده است. با توجه به یون آزاد شده از سر آب دوست مولکول‌های ماده فعال کننده سطحی، حضور نمک می‌تواند باعث فعل و انفعال بین این مواد در تک لایه‌های مایسل شود. اضافه کردن الکترولیت‌های کاتیونی از قبیل کلرید سدیم برای مایسل‌های یونی از قبیل SDS و CTAB باعث کاهش مقدار غلظت بحرانی مایسل و افزایش عدد تراکم می‌شود. کاهش مقدار غلظت بحرانی مایسل به طور عمده به دلیل کاهش ضخامت فضای یونی اطراف گروه‌های یونی قسمت سر ماده فعال کننده سطحی در حضور الکترولیت‌های اضافی و در

NaCl concentration (°C) (ppm)	۰	۱۰۰۰	۴۰۰۰
CMC Concentration (ppm)	۲۳۸۲	۱۸۸۰	۷۰۰

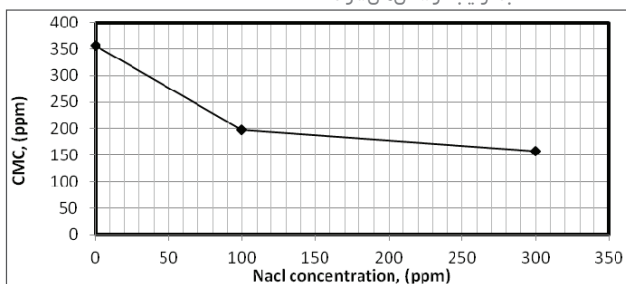


شکل ۵- ضریب هدایت سنجی محلول بر حسب غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال کننده سطحی SDS در غلظت‌های ۱۰۰۰ ppm و ۴۰۰۰ ppm کلرید سدیم به ترتیب در شکل‌های a و b

شکل ۶- تأثیر کلرید سدیم بر غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال کننده سطحی SDS



شکل ۷ | ضربیب هدایت سنجی محلول بر حسب غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال کننده سطحی CTAB در غلظت های ۱۰۰ ppm و ۳۰۰ ppm کلرید سدیم به ترتیب در شکل های a و b



شکل ۸ | تاثیر کلرید سدیم بر غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال کننده سطحی CTAB

۳۰۰ ppm سدیم کلرید مربوط به ماده فعال کننده سطحی CTAB را نشان می دهد که در این مقادیر جدول ۴- نشان داده شده اند. همان طور که در شکل ۸- مشاهده می شود مقدار غلظت بحرانی مایسل CTAB نیز با افزایش غلظت نمک کاهش می یابد.

نتیجه گیری

سدیم دودسیل سولفات (SDS) و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) به میزان قطبیت محیط بسیار حساس هستند. افزایش غلظت نمک در محیط، منجر به کاهش تشکیل غلظت بحرانی مایسل می شود. افزایش دمای محیط، منجر به افزایش تشکیل نقطه بحرانی ماده فعال کننده سطحی آنیونی SDS و کاتیونی CTAB می شود. ■

جدول ۴ | مقادیر غلظت بحرانی مایسل مربوط به ماده فعال کننده سطحی CTAB در حضور کلرید سدیم

NaCl Concentration (oC) (ppm)	۰	۱۰۰	۳۰۰
CMC Concentration (ppm)	۳۵۷	۱۹۸	۱۵۷

پانویس ها

1. surfactant
2. Critical Micelle Concentration
3. Sodium Dudsil Sulphate
4. Cetil Three Methyl Amuniom Bromide
5. Conductometer
6. Oven
7. aggregation number

منابع

[1] P. Holland, D. Rubing, in: D. Rubing, P. Holland (Eds.), "Cationic Surfactants, Marcel Dekker", New York, 1991, p. 141.

[2] K. Ogino, A. Masahiko (Eds.), "Mixed Surfactant Systems", Marcell Dekker, New York, 1993.

[3] I. Kowalska, K. Majewska-Nowak, M. Kabsch-Korbutowicz "Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration", Journal of Desalination 198 (2006) 132-139.

[4] M. Halder, "Determination of the Critical Micellar Concentration (CMC) of a Cationic Micelle from Stokes Shift Data", The Chemical Educator, Vol. 12, No. 1, 2007.

[5] D. Myers, "Surfactant science and technology", Wiley-Interscience, New York, 2006.

[6] S. Miyagishi, K. Okada, and T. Asakawa "Salt Effect on Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants, N-Acyl-N-methylglucamides (MEGA-n)", Journal of Colloid and Interface Science 238, 91-95 (2001).

[7] L. Abezgauz, K. Kuperkar, P.A. Hassan, O. Ramon, P. Bahadur, D. Danino, "Effect of Hofmeister anions on micellization and micellar growth of the surfactant cetylpyridinium chloride", Journal of Colloid and Interface Science 342 (2010) 83-92.

[8] P.L.O. Volpe and E.A. Silva Filho, "Calorimetric study of SDS micelle formation in water and in NaCl solution at 298 K", Thermochemica Acta, 257 (1995) 59-66.

[9] I. Benito, M.A. Garcia, C. Monge, J.M. Saz and M.L. Marina, Spectrophotometric and conductometric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts, Coll. Surf. A: Physicochemical Eng. Aspects, 125 (1997) 221-224.

[10] D. Varade, T. Joshi, V.K. Aswal, P.S. Goyal, P.A. Hassan d, P. Bahadur, "Effect of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride", Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 259 (2005) 95-101.

[11] N.J. Turro, P.L. Kuo, "Surface and Bulk Interactions of Ionic and Nonionic Surfactants" J. Phys. Chem. 90 (1986) 837.

[12] M.J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley-Interscience, New York, 1978.

[13] K. Maiti, D. Mitra, S. Guha, Satya P. Moulik "Salt effect on self-aggregation of sodium dodecylsulfate (SDS) and tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB): Physicochemical correlation and assessment in the light of Hofmeister (lyotropic) effect", Journal of Molecular Liquids, 146 (2009) 44-51.