

# 7

## Τασιενεργά: η απορρυπαντική δράση<sup>1</sup>

**Στόχος της άσκησης:** Κατανόηση της απορρυπαντικής δράσης των αμφίφιλων μορίων

Η κατανόηση των ομοιοτήτων και διαφορών μεταξύ σαπώνων και απορρυπαντικών.

### 1. Γενικά

Οι σάπυνες παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα με κύριο σκοπό την ικανότητά τους να απομακρύνουν λιπαρούς ρύπους. Στο εργαστήριο θα εξεταστεί η απορρυπαντική τους δράση καθώς και η αναστολή της στην περίπτωση του σκληρού νερού (δηλαδή νερού με σημαντική παρουσία αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου). Η εξεύρεση λύσεων απέναντι σε αυτή την αναστολή είναι και λόγος που έχουν εισαχθεί τα βιομηχανικά απορρυπαντικά: παρουσία σκληρού νερού η απορρυπαντική δράση δεν επηρεάζεται σημαντικά.

### 2. Ιδιότητες των σαπώνων. Γιατί αποκαλούνται «απορρυπαντικά»;

Οι σάπυνες από χημικής πλευράς είναι μεταλλικά άλατα λιπαρών οξέων. Αυτό σημαίνει ότι σε υδατικό περιβάλλον υφίστανται υδρόλυση άλατος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ιόντων υδροξειδίου ( $\text{OH}^-$ ). Σαν αποτέλεσμα, τα υδατικά διαλύματα των σαπώνων έχουν **αλκαλικό pH**.

|   |   |
|---|---|
|   |   |
| <p><b>Εικόνα 1α:</b> σχηματική αναπαράσταση μικκυλίου που σχηματίζεται από σάπυνες παλμιτικού καλίου σε υδατικό περιβάλλον.</p> | <p><b>Εικόνα 1β:</b> τριδιάστατη σχηματική απεικόνιση μικκυλίου σε υδατικό περιβάλλον</p> |

<sup>1</sup> Επιμέλεια άσκησης: Στ. Μπογιατζής, επικ. καθηγητής ΤΕΙ Αθήνας

Η γνωστή σε όλους απορρυπαντική δράση των σαπουνιών και γενικότερα των τασιενεργών μορίων, οφείλεται σε μια σύνθετη φυσικοχημική διαδικασία. Για να γίνει αυτή κατανοητή, πρέπει να δούμε πρώτα τη δομή των σαπουνιών ως υλικών μέσα σε υδατικό περιβάλλον. Τα μόρια των αλάτων των λιπαρών οξέων αποτελούνται αφενός από μια ανθρακική αλυσίδα μεγάλου σχετικά μήκους (11-17 ανθράκων) η οποία είναι πολύ **υδρόφοβη**, και αφετέρου από το καρβοξυλικό ανιόν που επειδή είναι φορτισμένο είναι εξαιρετικά **υδρόφιλο**. Η συνύπαρξη των δυο ακραίων τάσεων της υδροφοβικότητας και της υδροφιλικότητας στο ίδιο μόριο του προσδίδουν την ιδιότητα του **αμφίφιλου**. Όταν αυτά τα αμφίφιλα μόρια βρεθούν σε νερό, έχουν την τάση να οργανώνονται σε σφαιρικές δομές που καλούνται **αμφίφυλα συσσωματώματα**, ή **μικκύλια** (micelles).

Στις μικκυλιακές δομές όλα τα μόρια οργανώνονται ώστε να συνωστίζονται τις υδρόφοβες ανθρακικές αλυσίδες στο εσωτερικό των σφαιριδίων (και συνεπώς μακριά από το νερό) και τις πολικές ομάδες (καρβοξυλικά ανιόντα) προς τα έξω ώστε ως υδρόφιλα, να είναι σε επαφή με το νερό (βλ. εικόνα 2). Στο σχηματισμό των μικκυλίων οφείλεται και η **απορρυπαντική δράση** των σαπουνιών και άλλων υλικών (βλ. παρακάτω).

### **3. Γιατί λέγονται «τασιενεργά;»**

Μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες του νερού είναι η μεγάλη **επιφανειακή τάση** του. Τα αμφίφυλα μόρια (και συνεπώς και οι σάπωνες) καλούνται τασιενεργά επειδή **μεταβάλλουν** την επιφανειακή τάση του νερού.

Η επιφανειακή τάση είναι ένα μέγεθος που εκφράζει την διάταξη των μορίων ενός υγρού (π.χ. του νερού) ώστε να αντιστέκονται σε ένα εξωτερικό περιβάλλον (π.χ. τον ατμοσφαιρικό αέρα) ή μια εξωτερική δύναμη. Είναι το αίτιο που ωθεί μια ομάδα μορίων νερού να οργανωθούν σε σφαιρική σταγόνα όταν βρίσκονται στον αέρα. Επειδή ο αέρας αποτελείται από τα **μη πολικά** μόρια του αζώτου, του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα, η ομάδα (των εξαιρετικά **πολικών**) μορίων του νερού μαζεύονται σε μια διάταξη που εξασφαλίζει ότι έχουν τη μικρότερη δυνατή επιφάνεια επαφής με τον αέρα. Με μαθηματικά αποδεικνύεται ότι η ελάχιστη επιφάνεια είναι εκείνη της **σφαίρας**, συνεπώς το ιδανικό σχήμα μιας σταγόνας (π.χ. απουσία εξωτερικών δυνάμεων όπως της βαρύτητας) είναι σφαιρικό. Η επιφανειακή τάση συνεπώς, είναι το μέγεθος της φυσικής που περιγράφει τη συγκρότηση ενός δικτύου μορίων νερού κάτω από την επίδραση των δυνάμεων δεσμού υδρογόνου με αποτέλεσμα το σχηματισμό σφαιρικής σταγόνας.



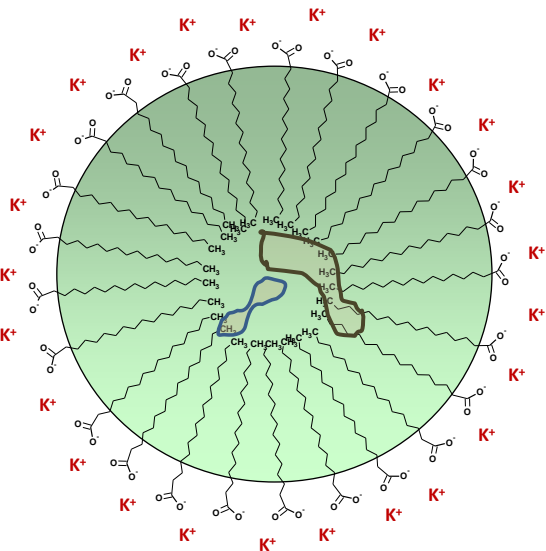
**Εικόνα 2:** μια ποσότητα νερού αποκτά το σφαιρικό σχήμα της σταγόνας όταν πέσει επάνω σε υδρόφοβη επιφάνεια, όπως αυτό το ύφασμα που έχει υποστεί υδρόφοβη επεξεργασία. (φωτο από Wikipedia).

Το ίδιο φαινόμενο συμβαίνει όταν μια μικρή ποσότητα νερού πέσει επάνω σε μια υδρόφοβη επιφάνεια (κερί, κάποιο φύλλο δένδρου, κλπ.): η ποσότητα του νερού αποκτά και εδώ το σφαιρικό σχήμα της σταγόνας. Όταν όμως πέσει επάνω σε μια πιο πολική επιφάνεια (π.χ. γυαλί), τότε η επιφάνεια επαφής μεταξύ των δυο σωμάτων γίνεται μεγαλύτερη με αποτέλεσμα η σταγόνα να «απλώνει» και να χάνει το σφαιρικό της σχήμα. Αντίστοιχα, για τον ίδιο λόγο μια ποσότητα λαδιού που πέφτει μέσα σε νερό οργανώνεται επίσης σε σφαιρική σταγόνα. Ομοίως, μια καρφίτσα που τοποθετείται με προσοχή (κατά μήκος) επάνω στην επιφάνεια νερού, επιπλέει, παρότι έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το νερό: με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται η ελάχιστη επιφάνεια επαφής μεταξύ του μετάλλου και του νερού. Ομοίως, για τον ίδιο λόγο ένα έντομο περπατάει επάνω στο νερό χωρίς να βυθίζεται: τα μόρια του νερού οργανώνονται ώστε να αντισταθούν στην υδρόφοβη δομή που έχει το εξωτερικό του εντόμου.

Η παρουσία υλικών στο νερό όπως οι σάπωνες, μειώνει την επιφανειακή του τάση και αναγκάζει τα μόρια του νερού να αποκτούν μια οργανωτική δομή που να *μην αποφεύγει* το λιπαρό περιβάλλον. Με άλλα λόγια, οι σάπωνες λειτουργούν ως «μεσάζοντες» που εξασφαλίζουν καλύτερη επαφή μεταξύ μιας ποσότητας νερού και μιας λιπαρής ουσίας όπως ένας ρύπος. Γιαυτό το λόγο οι σάπωνες, τα υπόλοιπα απορρυπαντικά υλικά, και γενικά όλα τα υλικά που σχηματίζουν μικκύλια σε υδατικό περιβάλλον, καλούνται «**τασιενεργά υλικά**». Αποτελέσματα αυτού του φαινομένου αποτελούν, η *απορρυπαντική τους δράση*, η *διαβροχή* σχετικά υδρόφοβων επιφανειών, ο *αφρισμός*, κλπ.

#### **4. Ιδιότητες των απορρυπαντικών υλικών:**

(α) Η **απορρυπαντική δράση** (detergency).



**Εικόνα 3:** Περιγραφή της απορρυπαντικής δράσης.

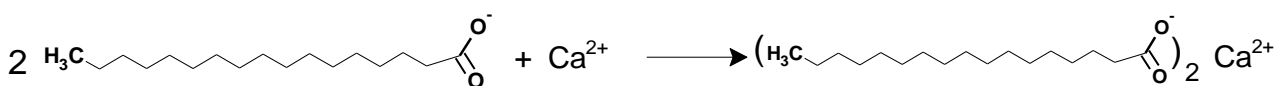
Όταν το υδατικό σύστημα μικκυλίων από λιπαρό άλας έρχεται σε επαφή με επιφάνεια που φέρει λιπαρούς (=υδρόφοβους) ρύπους, αυτοί παγιδεύονται από τα σφαιρικά μικκύλια και εγκλωβίζονται στο εσωτερικό τους όπου βρίσκονται στο οικείο τους υδρόφοβο περιβάλλον των υδρογονανθρακικών αλυσίδων.

Η απορρυπαντική δράση των σαπουνιών και των βιομηχανικών απορρυπαντικών στηρίζεται στον υδρόφοβο χαρακτήρα του εσωτερικού των μικκυλίων που σχηματίζουν στο υδατικό περιβάλλον (λόγω των ανθρακικών αλυσίδων), ενώ το εξωτερικό αποτελείται από τις πολικές ομάδες που είναι σε επαφή με το νερό.

Όταν υπάρχει ένας λιπαρός ρύπος σε μια επιφάνεια, το μικκυλιακό σύστημα τον εγκλωβίζει στο υδρόφοβο εσωτερικό του και με αυτό τον τρόπο τον απομακρύνει από την επιφάνεια.

Με αυτό τον τρόπο απομακρύνονται οι ρύποι από μια επιφάνεια χρησιμοποιώντας. Για αυτό το λόγο οι σάπωνες μεταλλικών αλάτων των λιπαρών οξέων καλούνται και **απορρυπαντικά υλικά**.

Η απορρυπαντική δράση μπορεί να **παρεμποδιστεί** όταν το νερό χαρακτηρίζεται «σκληρό», δηλαδή υπάρχουν ιόντα (π.χ. ασβεστίου, μαγνησίου) που μπορούν να σχηματίσουν δυσδιάλυτα άλατα (ιζήματα) λιπαρών οξέων μέσω μιας ιοντικής αντίδρασης:

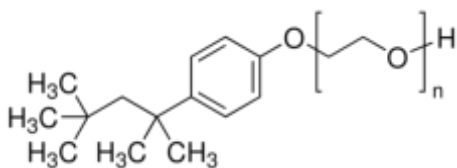


Άλας ασβεστίου του λιπαρού οξέος (**ιζήμα**)

Με αυτό τον τρόπο τα καρβοξυλικά ανιόντα των λιπαρών οξέων δημιουργούν αδιάλυτα άλατα (ιζήματα) και δεν μπορούν πλέον να σχηματίσουν μικκυλιακές δομές, και συνεπώς δεν έχουν απορρυπαντική δράση.

Μια λύση στο πρόβλημα που προκύπτει από το σκληρό νερό έχει δώσει η συνθετική χημεία και η τεχνολογία εισάγοντας παρόμοια μόρια, αλλά με διαφορετικό ανιόν, όπως π.χ. θειικές ή σουλφονικές ιοντικές ομάδες, οι οποίες δεν μπορούν να σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα με τα ιόντα ασβεστίου ή μαγνησίου του σκληρού νερού και συνεπώς δεν παρεμποδίζουν την απορρυπαντική δράση. Ένα παράδειγμα είναι το δωδέκυλο-θειικό νάτριο (sodium dodecyl sulfate, SDS), ένα από τα πιο γνωστά τασιενεργά. Όπως και οι σάπωνες λιπαρών οξέων, και εδώ η πολική ομάδα είναι **ανιονική**. Υπάρχουν και περιπτώσεις που η ιονική ομάδα είναι **κατιονική** (π.χ. το βρωμιούχο άλας του

δεκαεξυλο-τριμεθυλαμμώνιου, hexadecyl-trimethylammonium bromide, HTAB). Τέλος υπάρχουν και τα **μη ιονικά τασιενεργά**, στα οποία η πολική ομάδα δεν φέρει φορτίο (π.χ. τα τασιενεργά της σειράς *Triton*) στα οποία μια αλυσίδα πολυαιθυλενοξειδίου (ή πολυαιθυλενο-γλυκόλης) παίζει το ρόλο της πολικής ομάδας.



Ένα μη ιονικό τασιενεργό, το Triton®-X100: 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol, t-Octylphenoxy polyethoxyethanol, Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether),  $n=9-10$ ,

(β) Η **διαβροχή** (wetting) μιας υδρόφοβης επιφάνειας επιτυγχάνεται με τη εισβολή μορίων νερού που βρίσκονται γύρω από τα μικκυλιακά συσσωματώματα. Με αυτό τον τρόπο, τα τασιενεργά χρησιμοποιούνται ως «Δούρειος Ίππος» από το νερό ώστε αυτό να εισβάλει στο εχθρικό περιβάλλον ενός υδρόφοβου υλικού.

(γ) ο αφρισμός είναι αποτέλεσμα της εισβολής μορίων οξυγόνου και αζώτου (τα οποία είναι υδρόφοβα) από τον αέρα, με μορφή φυσαλίδων στο υδάτινο περιβάλλον του μικκυλιακού μίγματος σαπουνιού+νερού.

## 5. Πειραματική Διαδικασία

διάρκεια 2 ώρες

Στο εργαστήριο, θα γίνει (α) η παρασκευή ενός σάπωνα με πρώτη ύλη το λάδι ή ένα ζωικό λίπος, (β) η πειραματική παρατήρηση μερικών ιδιοτήτων και της δράσης των σαπώνων στο νερό

### 5.2 Ιδιότητες σαπώνων

#### Απαιτούμενα όργανα & αντιδραστήρια:

**Διάλυμα σαπουνιού** (0,2 g σε 12 mL χλιαρού απιονισμένου νερού) [χρησιμοποιείται σαπουνιού εμπορίου ή το προϊόν της αντίδρασης σαπωνοποίησης σε προηγούμενη άσκηση].

**Διάλυμα απορρυπαντικού** του εμπορίου (0,2 g σε 12 mL χλιαρού απιονισμένου νερού).

«**Ρύποι**»: Λάδι, ή ορυκτέλαιο

Χλωριούχο ασβέστιο (διάλυμα 1% w/v)

Χλωριούχο μαγνήσιο (διάλυμα 1% w/v)

Διάλυμα HCl 1M

Δείκτης (πεχαμετρικές ταινίες) ή φαινολοφθαλείνη (διάλυμα 1% w/v)

Δοκιμαστικοί σωλήνες και στατό

Σταγονόμετρα

#### 5.2.1 Γαλακτωματοποίηση (emulsification)

- Σε τρεις δοκιμαστικούς σωλήνες (Α, Β και Γ) προσθέτουμε από 4 σταγόνες **λαδιού** ή **ορυκτελαίου**.

- Προσθέτουμε 5 mL νερού στον σωλήνα Α, 5 mL διαλύματος σαπουνιού στο σωλήνα Β, και 5 mL διαλύματος απορρυπαντικού σωλήνα Γ. Οι 3 σωλήνες αναδεύονται έντονα επί 30΄΄.
- Παρατηρείται και γίνεται σύγκριση της παρουσίας αφρού (σαπουνάδας) στους τρεις σωλήνες.

### 5.2.2 Απορρυπαντική δράση και pH

- Σε τέσσερις δοκιμαστικούς σωλήνες (Α1, Α2, Β και Γ) προσθέτουμε από 2 mL διαλύματος **σαπουνιού**.
- Σε άλλους τέσσερις δοκιμαστικούς σωλήνες (Δ1, Δ2, Ε και ΣΤ) προσθέτουμε από 2 mL διαλύματος **απορρυπαντικού** του εμπορίου.
- Στους σωλήνες Α1 και Δ1 προσθέτουμε από 2 mL νερού και από μια σταγόνα διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης. Παρατηρούμε τις πιθανές αλλαγές χρώματος.
- Στους σωλήνες Α2 και Δ2 προσθέτουμε από 2 mL νερού και ελέγχουμε το pH του διαλύματος με πεχαμετρική ταινία.
- Στους σωλήνες Β και Ε προσθέτουμε 2 mL διαλύματος CaCl<sub>2</sub>.
- Στους σωλήνες Γ και Ζ προσθέτουμε 2 mL διαλύματος MgCl<sub>2</sub>.
- Ανακινούμε προσεκτικά (όχι έντονα) τους σωλήνες Β, Γ, Ε και Ζ με σκοπό την πλήρη ανάμιξη των συστατικών σε κάθε σωλήνα.
- Παρατηρούμε και καταγράφουμε τον ενδεχόμενο σχηματισμό ιζημάτων ή/και αφρού, καθώς και της σχετικής τους ποσότητας ή έντασης.
- Προσθέτουμε στους 6 σωλήνες (Α2, Β, Γ, Δ2, Ε και ΣΤ) από 4 σταγόνες λαδιού και αναδεύουμε έντονα. Παρατηρούμε την ένταση της γαλακτωματοποίησης (μέσω της ποσότητας αφρισμού) του σαπουνιού και του απορρυπαντικού σε κάθε περίπτωση.

## 6. Βιβλιογραφία

1. McMurry John, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012 (ενιαίος τόμος) Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης
2. Wolbers R., (2000), Cleaning Painted Surfaces. Aqueous Methods, Archetype Publications, London.
3. Stulik D., Miller D., Khanjian M., Khandekar N., Wolbers R., Carlson J., Petersen C., (2004), Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art. The Residue Question, Getty Publications, Los Angeles.
4. D. Katz, The Science of Soaps and Detergents, [www.chymist.com/Soap%20and%20detergent.pdf](http://www.chymist.com/Soap%20and%20detergent.pdf)

## 7. ΦΥΛΛΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### Τίτλος Άσκησης:

Όνοματεπώνυμο:

ημερομηνία

Αρ. μητρώου:

Εξάμηνο:

| <b>A. Γαλακτωματοποίηση</b> |                       |                             |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| <i>Πορεία εργασίας:</i>     |                       |                             |
| <b>A:<br/>Νερό</b>          | <b>B:<br/>Σαπούνι</b> | <b>Γ:<br/>Απορρυπαντικό</b> |
| Παρατηρήσεις:               | Παρατηρήσεις:         | Παρατηρήσεις:               |

| <b>B. Απορρυπαντική δράση και pH</b> |   |   |                                 |                                 |
|--------------------------------------|---|---|---------------------------------|---------------------------------|
|                                      | <b>Νερό:</b><br>Έλεγχος με φαινολο-<br>φθαλείνη | <b>Νερό:</b><br>Μέτρηση pH<br>(πεχαμετρική<br>ταινία) | <b>Προσθήκη Ca<sup>2+</sup></b> | <b>Προσθήκη Mg<sup>2+</sup></b> |
| <b>Σαπούνι</b>                       | <b>A1:</b><br>Χρώμα διαλύματος:                 | <b>A2:</b><br>pH:                                     | <b>B:</b><br>Παρατήρηση:        | <b>Γ:</b><br>Παρατήρηση:        |
|                                      | <b>Προσθήκη HCl</b>                             |   |                                 |                                 |
| <b>Απορρυπαντικό</b>                 | <b>Δ1:</b><br>Χρώμα διαλύματος:                 | <b>Δ2:</b><br>pH:                                     | <b>Ε:</b><br>Παρατήρηση:        | <b>ΣΤ:</b><br>Παρατήρηση:       |
|                                      | <b>Προσθήκη HCl</b>                             |   |                                 |                                 |

### 8. Ερωτήσεις

1. Ερμηνεύστε τις διαφορές στη συμπεριφορά των σαπώνων και των απορρυπαντικών στο νερό παρουσία των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου.
2. Πώς περιμένετε να επηρεάζεται η απορρυπαντική δράση ενός σαπουνιού όταν σε πόσιμο (όχι σκληρό) νερό προσθέσουμε (α) χλωριούχο μαγνήσιο, (β) θειικό μαγνήσιο και (γ) όξινο ανθρακικό μαγνήσιο;
3. Πώς περιμένετε να επηρεάζεται η απορρυπαντική δράση ενός σαπουνιού όταν στο διάλυμα του άλατος Ca<sup>2+</sup> ή Mg<sup>2+</sup> προστεθεί ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>);

4. Προτείνετε 2 μεθόδους για την αποσκλήρυνση του νερού