



Doctoral Thesis

The adsorption of aliphatic fatty acids at aquatic interfaces a comparison between polar and nonpolar surfaces

Author(s):

Ulrich, Hans-Jakob

Publication Date:

1986

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000398951> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No 7967

THE ADSORPTION OF ALIPHATIC
FATTY ACIDS AT AQUATIC
INTERFACES : A COMPARISON BETWEEN
POLAR AND NONPOLAR SURFACES

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
HANS - JAKOB ULRICH
Dipl. Chem. ETHZ
born 16. September 1954
citizen of Zurich ZH

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Werner Stumm, examiner
Dr. Bozena Cosovic, co-examiner
Prof. Dr. Jürg Hoigné, co-examiner

Zurich 1986

10. SUMMARY / ZUSAMMENFASSUNG

Adsorption at solid interfaces is a most important process regulating the activities of organic solute molecules in natural aquatic systems. Amphiphilic substances (i. e. substances containing both a hydrophobic and a hydrophilic part) like fatty acids can adsorb on polar and on nonpolar surfaces. The adsorptive behavior of different aliphatic fatty acids was studied as a function of their hydrophobic properties, system pH and of the type of adsorbing surface.

The hanging mercury drop electrode was used as a model of a nonpolar surface. It offers a smooth, reproducible and renewable surface. The replacement of water molecules by organic compounds leads to a decrease of the differential capacitance at the water / electrode - interface. This effect was determined polarographically by using phase selective alternating current (A C) polarography.

Colloid suspensions of δ - aluminum oxide served as a model for surfaces containing polar functional groups; such a surface is representative of many naturally occurring aquatic particles such as clays and other hydrous oxides. Radioactive tracer molecules were used to determine the extent of adsorption.

The net free energy of adsorption results from different interactions. In the case of nonpolar surfaces, it shows a linear relationship with the hydrophobic properties of the solute molecules. In contrast, on alumina, the free energy of adsorption is the sum of the chemical interaction energy of the polar functional groups, which permit a specific adsorption, and the hydrophobic interaction energy of the organic compounds with the water molecules.

Organic molecules of weak hydrophobic properties (i. e. those with some polar characteristics, such as propionic acid) show large differences in the free energies of adsorption between polar and nonpolar surfaces. For example, the specific adsorption of a carboxyl group yields about - 20 kJ per mole, whereas, for weakly hydrophobic molecules, the hydrophobic interaction energy is very small, on the order of - 2 kJ per mole (propionic acid).

In the case of strongly hydrophobic molecules, the adsorption energies are comparable on both types of surfaces. Such molecules get expelled out of the water phase and are forced to adsorb at the solid / solution interface. For the fatty acids with higher carbon numbers than caprylic acid (8 C - atoms), the hydrophobic effects dominate, and these compounds have comparable free energies of adsorption on both polar and nonpolar interfaces.

Adsorptionsprozesse an der Phasengrenzfläche flüssig / fest spielen eine wichtige Rolle in Bezug auf das Verhalten organischer Verbindungen in natürlichen aquatischen Systemen. Die Regulation der chemischen Aktivitäten vieler Stoffe wird durch solche Prozesse massgebend beeinflusst.

Amphiphile Substanzen (d. h. solche, die sowohl hydrophile wie auch hydrophobe funktionelle Gruppen enthalten), können sowohl an polaren wie auch an unpolaren Oberflächen adsorbieren. Zahlreiche natürliche Abbauprodukte wie Huminstoffe können in diese Klasse von Verbindungen eingereiht werden.

Als Modellsubstanzen für solche amphiphile Stoffe wurden in dieser Arbeit verschiedene aliphatische Fettsäuren untersucht. Als Modelle einer unpolaren Grenzfläche diente die Quecksilberelektrode. Die Bestimmung des Adsorptionsgrades erfolgte mittels Messung der differentiellen Grenzflächenkapazität der Elektrode.

Eine kolloidale Lösung von δ - Aluminiumoxyd diente als Modell einer Grenzfläche mit polaren funktionellen Gruppen. Hier wurde die Adsorption mittels radioaktiv markierter Tracermoleküle (^{14}C) gemessen.

Die freie Adsorptionsenthalpie resultiert aus verschiedenen Prozessen: An der Quecksilberelektrode ist sie bestimmt durch die Stärke der hydrophoben Wechselwirkung zwischen der Wasserphase und den Adsorbatmolekülen. Die freie Adsorptionsenthalpie kann als lineare Funktion der Hydrophobie (Länge der Kohlenwasserstoffkette) dargestellt werden. Sie beträgt zwischen $- 2 \text{ kJ / mol}$ (Propionsäure, C 3) und $- 30 \text{ kJ / mol}$ (Laurinsäure, C 12).

An polaren Oberflächen haben Moleküle mit polaren funktionellen Gruppen die Möglichkeit, spezifische Oberflächenkomplexe zu bilden. Die Adsorption erfolgt somit durch einen Ligandaustausch und durch Bildung eines Innerspherekomplexes am Aluminiumzentrum. Für die Adsorption einer Carboxylgruppe ergibt sich eine freie Enthalpie von $- 20 \text{ kJ / mol}$.

Für schwach hydrophobe Moleküle mit polaren funktionellen Gruppen ergeben sich daraus grosse Unterschiede in den Adsorptionsenthalpien zwischen polaren und unpolaren Oberflächen. Da solche Moleküle an polare Oberflächen spezifisch adsorbieren können, adsorbieren sie dort wesentlich stärker als an unpolare Oberflächen.

Im Falle von stark hydrophoben Verbindungen sind die Adsorptionsenergien vergleichbar; für Laurinsäure beträgt sie z. B. $- 30 \text{ kJ / mol}$ sowohl an der Quecksilberelektrode als auch an den Aluminiumoxyd Colloiden. Das Adsorptionsverhalten ist hier in beiden Fällen von den sehr starken Hydrophobiewechselwirkungen dominiert; die organischen Moleküle werden aus der Wasserphase ausgestossen und zur Adsorption an eine feste Oberfläche gezwungen, deren Eigenschaften nurmehr eine untergeordnete Rolle spielen.