

ĆWICZENIE 4 - BADANIE STABILNOŚCI SUSPENSJI KOLOIDALNYCH W OBECNOŚCI ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH

CEL ĆWICZENIA

- Celem ćwiczenia jest określenie stabilności suspensji tlenku (np. tlenku krzemu) w obecności związku wielkocząsteczkowego (np. chitozanu) metodą spektrofotometryczną.

ZAGADNIENIA

- Stabilność układów koloidalnych.
- Różnice w stabilności koloidów liofilowych i liofobowych.
- Teoria DLVO.
- Procesy odpowiadające za brak stabilności koloidów (koagulacja, flokulacja, agregacja, sedymentacja, koacerwacja).
- Stabilizacja i destabilizacja układów zdyspergowanych w obecności związków wielkocząsteczkowych (stabilizacja steryczna i elektrosteryczna, flokulacja mostkowa i zubożeniowa).
- Metody określania stabilności suspensji (nefelometryczna, turbidymetryczna i spektrofotometryczna).

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

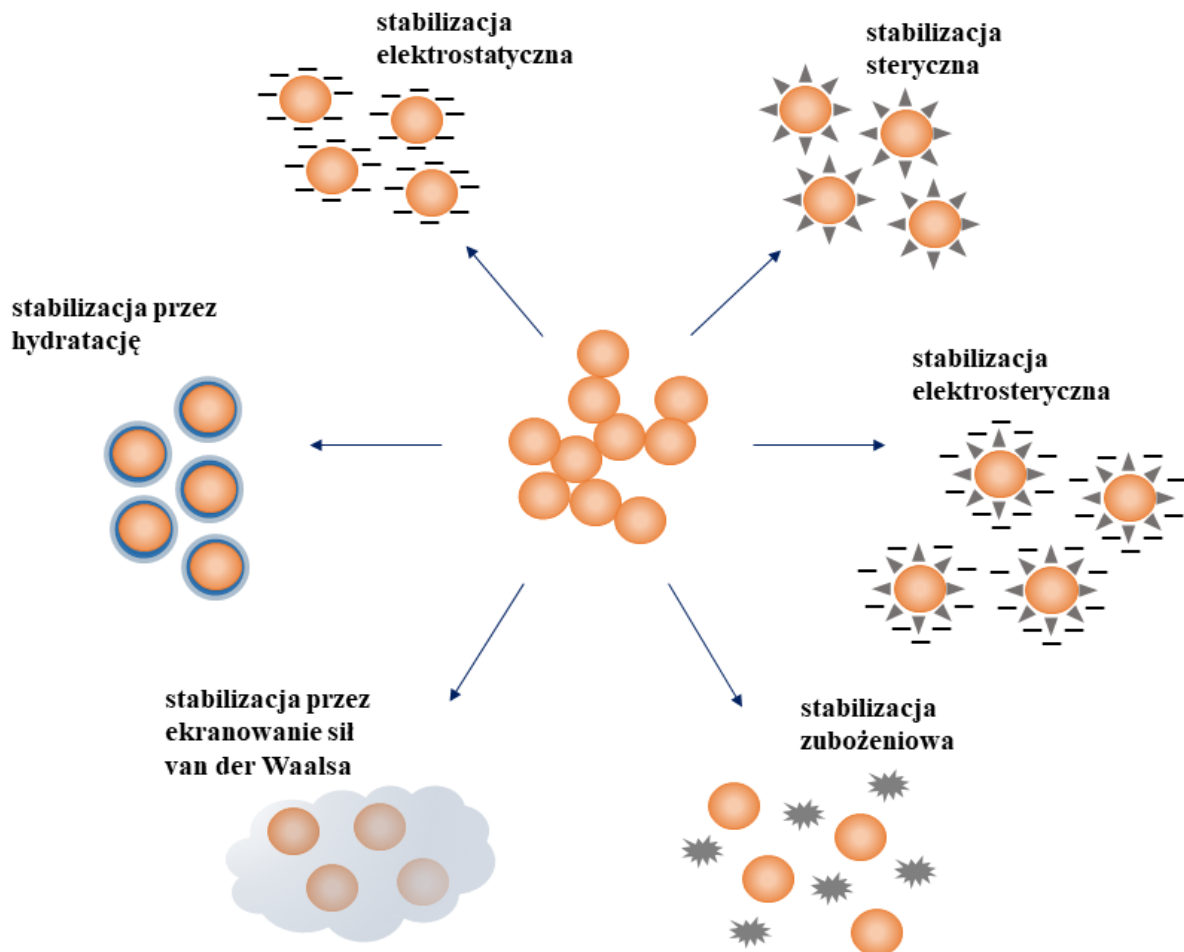
Stabilność układów koloidalnych

Najważniejszą właściwością fizyczną dyspersji koloidalnych jest tzw. skłonność cząstek do agregacji. Prowadzą do niej zderzenia między cząstkami rozproszonymi w ośrodku ciekłym, a stabilność dyspersji zależy od wzajemnych oddziaływań między nimi. Jedną z przyczyn agregacji są przyciągające siły van der Waalsa, które są siłami dalekiego zasięgu. W celu zwiększenia stabilności układu koloidalnego konieczne są siły odpychające o równie dużym zasięgu. Główne rodzaje stabilizacji to:

- elektrostatyczna, w wyniku nakładania się jednakowo naładowanych podwójnych warstw elektrycznych,

- polimerowa, w obecności związków polimerowych i/lub środków powierzchniowo czynnych, które mogą wpływać na stabilność za pomocą różnorodnych mechanizmów,
- stabilizacja poprzez solwatację, ma zwykle krótki zasięg, jednak związane z solwatacją uporządkowanie cząsteczkowe może wywierać pewien wpływ na stabilność, ponieważ obejmuje kilka średnic cząsteczkowych w fazie ciekłej.

Różne rodzaje stabilizacji zestawiono w formie schematycznej na Rys. 1.



Rys. 1. Rodzaje stabilizacji roztworów koloidalnych.

Stabilność dyspersji liofilowych i liofobowych

Dyspersje koloidalne ogólnie dzieli się na dwie główne klasy w zależności od sposobu ich stabilizacji:

- **koloidy liofilowe,**
- **koloidy liofobowe.**

Koloidy liofilowe uzyskują stabilność poprzez solwatację granicy faz. Solwatacja obejmuje wszystkie rodzaje oddziaływań, od zwykłego zwilżania fizycznego do tworzenia przylegających grubych warstw zorientowanych cząsteczek rozpuszczalnika. Natomiast koloidy liofobowe są stabilizowane poprzez odpychanie elektrostatyczne, które jest związane z obecnością jonów zaadsorbowanych na powierzchni cząstki albo rozproszonych wokół niej.

Ładunki powierzchniowe należy analizować uwzględniając jony w obszarze międzyfazowym i otoczeniu. Specyficzne jony adsorbują się na powierzchni cząstek wnosząc ładunek wypadkowy. W niektórych przypadkach ładunek ten może pochodzić od jonów pierwotnie obecnych na powierzchni. Naładowana powierzchnia przyciąga do siebie jony o znaku przeciwnym, ale są one zatrzymywane w ośrodku dzięki energii cieplnej (kinetycznej, kT), co w efekcie prowadzi do powstania podwójnej warstwy elektrycznej w pobliżu każdej cząstki.

Aby uzyskać stabilność zole liofobowe muszą wykazywać maksymalną energię odpychania. Całkowita energia oddziaływań zależy od odległości (h) między cząstkami i wyraża się wzorem:

$$V(h) = V_{el} + V_{vdw} \quad (1)$$

gdzie: V_{el} oznacza składową związaną z odpychaniem elektrostatycznym, zaś V_{vdw} to składowa przyciągania van der Waalsa.

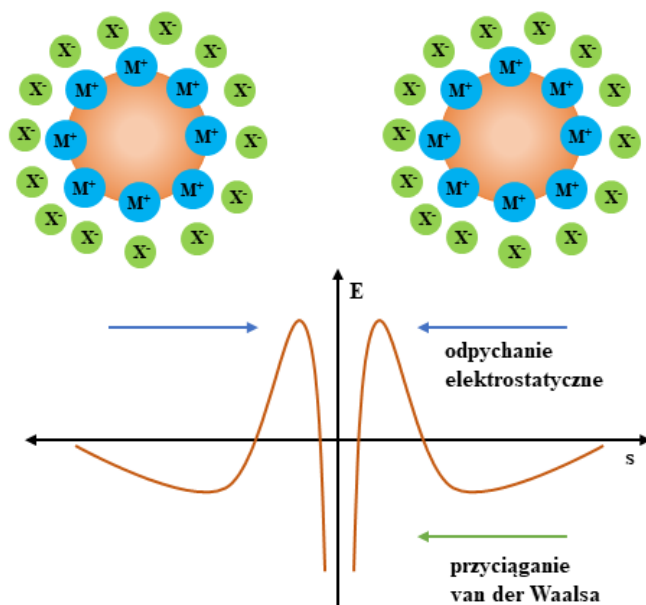
Stabilność koloidów liofobowych

Zole liofobowe są niestabilne termodynamicznie. Cząstki zoli tego typu są stabilizowane obecnością ładunków na ich powierzchniach. Ładunki jednoimienne wywołują odpychanie, które zapobiega koagulacji cząstek. Dlatego dodatek małych ilości elektrolitu do zoli liofobowych stabilizuje układ poprzez nadanie cząstkom ładunku.

W dyspersjach koloidalnych mają miejsce częste zderzenia między cząstkami w wyniku ruchów Browna. To właśnie te oddziaływania odpowiadają głównie za stabilność koloidów. Istnieją dwa rodzaje oddziaływań: przyciąganie van der Waalsa i odpychanie elektrostatyczne (Rys. 2). Gdy przeważa przyciąganie, w wyniku zderzenia cząstki przylegają do siebie i tworzy się agregat. Kiedy przeważa odpychanie, po zderzeniu cząstki odbijają się i pozostają rozproszone.

Przy niskim stężeniu elektrolitu przeważają siły odpychające, których doświadczają zbliżające się do siebie cząstki. Cząstki pozostają niezależne, a układ uważa się za zdyspergowany. Przy wysokim stężeniu elektrolitu siły odpychania podwójnej warstwy ulegają

redukcji i zaczynają dominować siły przyciągania van der Waalsa, co powoduje tworzenie się agregatów cząstek, proces znany jako **koagulacja**. Naładowane cząstki zolu adsorbują przeciwnie naładowane jony elektrolitu ulegając neutralizacji. Cząstki obojętne zaczynają się gromadzić tworząc większe zespoły, które opadają lub unoszą na powierzchni.



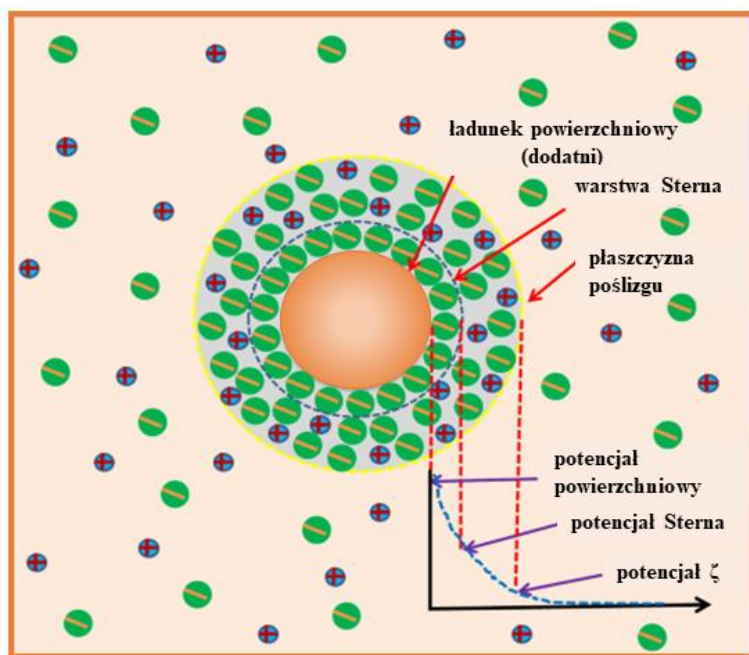
Rys. 2. Zależność energii oddziaływań od odległości między cząstkami.

Stężenie elektrolitu niezbędne do załamania siły odpychania i umożliwienia koagulacji zależy od wartościowości jonów o przeciwnym ładunku do ładunku cząstek koloidalnych. Ta obserwacja znana jest pod nazwą reguły Hardy'ego-Schultze'a, która podaje, że im większa jest wartościowość przeciwnie naładowanego jonu dodawanego elektrolitu, tym szybsza jest koagulacja określonej ilości roztworu koloidalnego. Za taki przebieg procesu odpowiadają przyciągające siły elektrostatyczne między jonami o przeciwnych ładunkach. Im większy ładunek jonów, tym większe są przyciągające siły elektrostatyczne między jonami i tym szybsza jest koagulacja. W przypadku koagulacji cząstek naładowanych ujemnie trójwartościowe kationy są znacznie bardziej skuteczne niż dwuwartościowe, a te z kolei niż jednowartościowe np. $Al^{3+} > Ba^{2+} > Na^{+}$. Analogicznie zachowują się aniony przy koagulacji cząstek naładowanych dodatnio np. $SO_4^{2-} > Cl^{-}$.

Teoria DLVO

Cechą charakterystyczną cząstki koloidalnej, szczególnie koloidu liofobowego, jest ładunek powierzchniowy zaadsorbowany w postaci jonów, równoważony elektrostatycznie

przez warstwę przeciwjonów znajdującą się w ośrodku dyspersyjnym. Ładunki powierzchniowe cząstki znajdujące się w warstwie adsorpcyjnej i ładunki znajdujące się w warstwie przeciwjonów w ośrodku dyspersyjnym tworzą tzw. **podwójną warstwę elektryczną (PWE)**. Jest ona zbudowana z jonowej warstwy wewnętrznej mocno związanej z rdzeniem cząstki oraz z drugiej warstwy zwanej dyfuzyjną, przenikającej do ośrodka dyspersyjnego (Rys. 3). Rodzaj ładunku cząstki koloidalnej zależy od właściwości rdzenia cząstki i właściwości fazy rozpraszającej. Zole tlenków metali są zazwyczaj naładowane dodatnio, podczas gdy zole siarki i metali szlachetnych – ujemnie. Asymetryczny rozkład ładunków powoduje, że obszar warstwy wewnętrznej i dyfuzyjnej jest obszarem spadku potencjału, który można wyznaczyć wykorzystując zjawiska elektrokinetyczne. W zjawiskach tych wyznacza się potencjał elektrokinetyczny ζ (dzeta), występujący podczas ruchu fazy rozproszonej względem fazy rozpraszającej, czyli podczas ruchu cząstki w ośrodku dyspersyjnym. Z pewnym przybliżeniem można przyrównać potencjał elektrokinetyczny do spadku potencjału warstwy dyfuzyjnej. Omawiane właściwości elektryczne układów koloidalnych odgrywają podstawową rolę w oddziaływaniach między cząstkami określając m.in. trwałość układów koloidalnych.



Rys. 3. Schemat podwójnej warstwy elektrycznej cząstki koloidalnej.

Teoria stabilności liofobowych układów dyspersyjnych została opracowana przez B. Derjaguina i L. Landaua oraz niezależnie przez E. Verweya i J.T.G. Overbeeka i nosi ona nazwę teorii **DLVO**. Zakłada się w niej, że istnieje stan równowagi pomiędzy odpychającym oddziaływaniem ładunków podwójnych warstw elektrycznych na sąsiednich cząstkach

i oddziaływaniem przyciągającym, wynikającym z oddziaływań van der Waalsa pomiędzy cząsteczkami w cząstkach koloidalnych. Energia potencjalna związana z odpychaniem warstw podwójnych na cząstkach o promieniu a wyraża się wzorem:

$$V_{odpychania} = + \frac{Aa^2\zeta^2}{R} e^{-\frac{s}{r_D}} \quad (2)$$

gdzie: A jest stałą, ζ jest potencjałem dzeta, R jest odległością między środkami cząstek, s jest odległością między powierzchniami dwóch cząstek ($s = R - 2a$; dla cząstek sferycznych o promieniu a) oraz r_D jest grubością warstwy podwójnej.

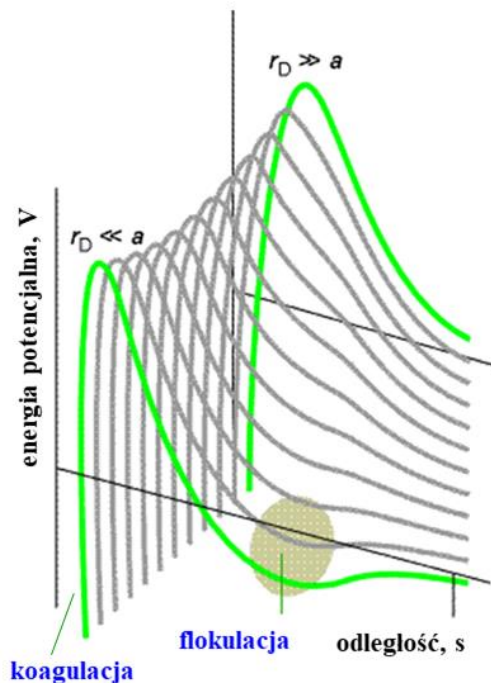
Wyrażenie to stosuje się dla małych cząstek o grubej warstwie podwójnej ($a \ll r_D$). Gdy warstwa podwójna jest cienka ($a \gg r_D$), odpowiednie wyrażenie ma postać:

$$V_{odpychania} = + \frac{1}{2} Aa\zeta^2 \ln(1 + e^{-\frac{s}{r_D}}) \quad (3)$$

Energia potencjalna odpowiadająca oddziaływaniu przyciągającemu wyraża się jako:

$$V_{przyciągania} = - \frac{B}{s} \quad (4)$$

gdzie B jest stałą. Zmiany energii potencjalnej z odległością przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Energia potencjalna oddziaływania jako funkcja odległości między środkami dwóch cząstek oraz jej zmiany ze zmianą stosunku wymiaru cząstki a do grubości warstwy podwójnej r_D . Obszary, w których obserwuje się obniżenie energii potencjalnej oznaczone jako obszary koagulacji i flokulacji, odpowiadają zakresom, w których te procesy zachodzą.

W przypadku dużych sił jonowych atmosfera jonowa jest zwarta i potencjał wykazuje drugie minimum w zakresie dużych odległości. Agregacja cząstek wynikająca ze stabilizującego efektu związanego z tym drugim minimum nosi nazwę **flokulacji**. Tego typu agregacja zachodzi, gdy w układzie jest flokulant. Ponieważ studnia potencjału jest płytka, proces flokulacji można często odwrócić przez mieszanie i otrzymać ponownie materiał zdyspergowany. **Koagulacja**, polegająca na nieodwracalnym łączeniu się oddzielnych cząstek w duże cząstki, zachodzi, gdy odległości między cząstkami są tak małe, że odpowiadają minimum krzywej energii potencjalnej, gdzie dominują oddziaływania van der Waalsa.

Siła jonowa wzrasta po dodaniu jonów, zwłaszcza mających duży ładunek – takie jony działają jak środki flokulacyjne. Zgodnie z regułą Hardy’ego- Schultze’a proces flokulacji koloidu hydrofobowego zachodzi w sposób najbardziej efektywny pod wpływem jonów przeciwnego znaku o dużej wartościowości.

Zasadnicza rola podwójnej warstwy elektrycznej polega na zapewnieniu roztworom koloidalnym stabilności kinetycznej. Zderzające się cząstki koloidalne przebijają się przez warstwę podwójną i koagulują tylko wtedy, gdy zderzenie jest dostatecznie wysokoenergetyczne, by rozerwać warstwy jonów i solwatujących je cząsteczek, lub też wtedy, gdy ruchy termiczne odsuną nagromadzony na powierzchni ładunek. Może to następować w wysokiej temperaturze, co jest jedną z przyczyn wytrącania zoli w wyniku ogrzewania.

Stabilność koloidów liofilowych

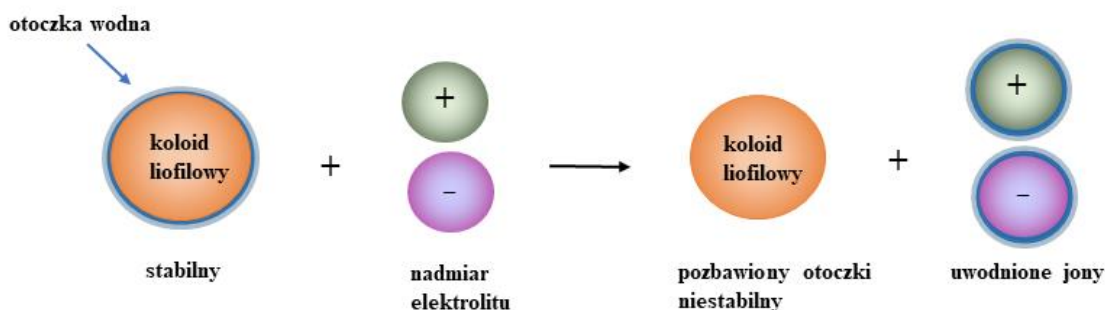
Dodanie elektrolitu do koloidu liofilowego w umiarkowanych ilościach nie powoduje koagulacji, jak ma to miejsce w przypadku koloidów liofobowych. Jeśli jednak dodana zostanie wystarczająca ilość soli, może nastąpić aglomeracja i sedymentacja cząstek. Zjawisko to określa się mianem „wysalania”. Ogólnie koloidy liofilowe są stabilne ze względu na otoczkę rozpuszczalnika wokół cząstek (Rys. 5). Przy wysokim stężeniu elektrolitu jony ulegają uwodnieniu, a cząstki tracą otoczkę hydratacyjną. Powoduje to flokulację lub wysalanie cząstek koloidalnych (Rys. 5).

Zdolność koagulacyjna jonu jest bezpośrednio związana ze zdolnością tego jonu do oddzielania cząsteczek wody od cząstek koloidalnych. Szereg Hofmeistera lub liotropowy porządkuje kationy i aniony w kolejności zdolności koagulacji zoli hydrofilowych.

Aniony: cytrynianowy>winianowy>siarczanowy>octanowy>chlorkowy>azotanowy>
bromkowy>jodkowy

Kationy: Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Na^+ > K^+

Mniej polarne rozpuszczalniki, takie jak alkohol lub aceton, mają większe powinowactwo do wody. Po dodaniu ich do koloidów hydrofilowych następuje odwodnienie cząstek. Wówczas stabilność cząstek zależy od ładunku, który przenoszą. Dodatek nawet niewielkiej ilości elektrolitów prowadzi do łatwej flokulacji lub wysalania koloidu.



Rys. 5. Koagulacja koloidów liofilowych.

Koacerwacja

Po zmieszaniu ujemnie i dodatnio naładowanych koloidów hydrofilowych cząstki mogą się wydzielić z dyspersji, tworząc warstwę bogatą w agregaty koloidalne. Warstwa bogata w koloid nazywana jest **koacerwatem**, a zjawisko, w którym roztwory makrocząsteczkowe rozdzielają się na dwie warstwy cieczy, nazywa się **koacerwacją**. Jako przykład może posłużyć mieszanina żelatyny i ekstraktu z akacji. Żelatyna przy pH poniżej 4,7 (jej punkt izoelektryczny) jest naładowana dodatnio; akacja ma ładunek ujemny, na który stosunkowo nie ma wpływu pH w zakresie kwasowym. Kiedy roztwory tych koloidów zostaną zmieszane w określonej proporcji, następuje koacerwacja. Lepkość górnej warstwy, zubożonej w koloid, znacznie się zmniejsza. Dolna warstwa wzbogaca się w koacerwat.

Koacerwacja jest charakterystyczna dla roztworów wielcząsteczkowych, zwłaszcza roztworów białka. Po dodaniu elektrolitów powstają kropelki wzbogacone w fazę wielcząsteczkową. W ciągłej fazie ciekłej stężenie makrocząsteczek maleje w stosunku do roztworu wyjściowego.

Sedymentacja

Sedymentacja to zjawisko opadania cząstek zawiesiny. Na cząstkę o gęstości d , znajdującą się w ośrodku o gęstości d_0 działa siła ciężkości $mg = Vdg$ oraz siła wyporu $P = Vd_0g$, gdzie: V oznacza objętość cząstki, g przyspieszenie ziemskie. Ruch cząstki staje się jednostajny, gdy siła oporu ośrodka F przeciwstawia się ruchowi cząstki, czyli gdy

$F = mg - P$. Zgodnie z prawem Stokesa opór R stawiany przez ośrodek o lepkości η kulce o promieniu r opadającej z prędkością V wynosi:

$$R = 6\pi r\eta V \quad (5)$$

Opór ten jest pokonywany przez ciężar kulki. Uwzględniając stratę na ciężarze ciała zanurzonego w ośrodku o gęstości d_0 , mamy:

$$mg = \frac{4}{3}\pi r^3(d - d_0)g \quad (6)$$

Ruch jednostajny jest wówczas, gdy:

$$6\pi r\eta V = \frac{4}{3}\pi r^3(d - d_0)g \quad (7)$$

czyli

$$V = \frac{2r^2(d-d_0)g}{9\eta} \quad (8)$$

gdzie: V – prędkość wznoszenia się lub opadania kulki.

Gdy $mg > P$, wtedy cząstka tonie, gdy zaś $mg < P$, wówczas wznosi się pionowo w górę. Zjawisko opadania cząstek zawiesiny to sedymentacja. Sedymentacji cząstek koloidalnych przeciwdziała zjawisko dyfuzji. Z ostatniego równania wynika, że gdy cząstka jest dostatecznie mała (małe r), wtedy jej prędkość opadania w polu grawitacyjnym jest bardzo mała. Szybkość opadania cząstek można zwiększyć poddając zawiesinę lub roztwór wirowaniu. Dla dużych prędkości kątowych ω , można nie uwzględniać przyspieszenia ziemskiego g , które jest wówczas małym ułamkiem przyspieszenia odśrodkowego $a = \omega^2 R$ (R oznacza odległość cząstki od osi obrotu). Wzór przyjmuje postać:

$$V = \frac{2r^2(d-d_0)}{9\eta} \omega^2 R \quad (9)$$

Wynika z niego, że duża prędkość kątowa umożliwia szybkie wydzielenie z zawiesiny cząstek zawieszonych lub szybkie osiągnięcie równowagi sedymentacji w przypadku roztworów koloidalnych. Siłę odśrodkową wykorzystuje się między innymi podczas rozdzielania na wirówkach.

Wpływ polimerów na właściwości układów dyspersyjnych

Stabilność dyspersji koloidalnych często modyfikuje się przez dodanie polimeru, który w zależności od warunków może zwiększać lub zmniejszać trwałość agregacyjną układu.

Zwiększenie trwałości nazywa się **stabilizacją polimerową** lub działaniem ochronnym, natomiast jej obniżenie – **flokulacją polimerową**. Efekty te mogą być rezultatem adsorpcji polimeru na powierzchni cząstek fazy rozproszonej lub też jedynie obecności niezaadsorbowanych makrocząsteczek w ośrodku dyspersyjnym.

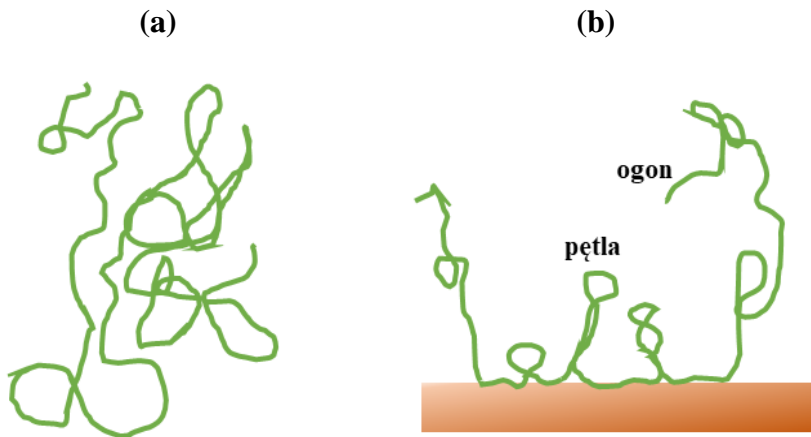
Stabilizujące oraz flokulujące działanie polimerów zależy od bardzo wielu czynników. Należą do nich, między innymi, struktura makrocząsteczek i ich konformacja w stanie zaadsorbowanym, energia oddziaływania segmentów polimerowych z powierzchnią cząstek, ładunek elektryczny powierzchni, stopień jonizacji polielektrolitu, rozpuszczalność polimeru w ośrodku dyspersyjnym, a także jego stężenie i masa cząsteczkowa. Czynnikiem takim jest również wzajemny stosunek rozmiarów makrocząsteczek i cząstek.

Polimery ulegające adsorpcji

Rezultat działania polimeru ulegającego adsorpcji zależy, w pierwszym rzędzie, od jego stężenia. Przy dużych stężeniach dochodzi do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek grubymi warstwami polimerowymi. Warstwy te, podczas zbliżania się cząstek, przenikają się wzajemnie powodując zmniejszenie entropii konformacyjnej segmentów polimeru. Wynikający stąd wzrost entalpii swobodnej powoduje odpychanie pomiędzy cząstkami pokrytymi przez zaadsorbowane polimery. Ponadto, zwiększenie stężenia segmentów w obszarze wzajemnego przenikania się warstw powoduje wzrost lokalnego ciśnienia osmotycznego i, w rezultacie, także entalpii swobodnej. Zwiększenie trwałości agregacyjnej układu dyspersyjnego spowodowane wystąpieniem powyższych efektów, zwanych odpowiednio efektem entropowym i mieszania, nazywa się **stabilizacją steryczną**. Jeżeli stabilizujący polimer jest polielektrolitem, stabilizacja steryczna może być dodatkowo połączona ze **stabilizacją elektrostatyczną**, wynikającą ze wzajemnego odpychania się jednoimiennie naładowanych warstw adsorpcyjnych. Ten połączony mechanizm stabilizacji nazywa się często **stabilizacją elektrosteryczną**.

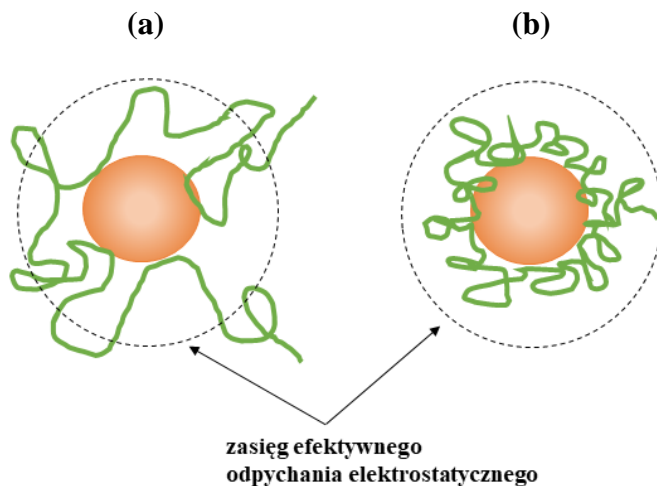
Na ogół tylko ułamek całkowitej liczby segmentów zaadsorbowanej makrocząsteczki znajduje się w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią adsorbentu. Pozostałe segmenty tworzą pętle i ogony, jak to schematycznie przedstawiono na Rys. 6. Jeżeli do układu dyspersyjnego doda się stosunkowo niedużą ilość polimeru, niewystarczającą do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek, wówczas jeden łańcuch może adsorbować się jednocześnie na dwu lub więcej cząstkach koloidalnych tworząc między nimi mostki polimerowe. Tworzenie mostków jest możliwe wtedy, gdy długość zaadsorbowanych pętli i ogonów polimerowych jest większa od zasięgu odpychania elektrostatycznego pomiędzy cząstkami. Powstałe w wyniku

mostkowania agregaty łączą się w większe skupiska, które po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów ulegają sedimentacji.



Rys. 6. Wpływ adsorpcji na konformację polimeru: a) izolowany kłębek polimerowy w roztworze, b) zaadsorbowana makrocząsteczka.

W chwili przyłączenia do powierzchni konformacja cząsteczki polimeru niewiele różni się od konformacji swobodnej makrocząsteczki (Rys. 7 a). Dopiero adsorpcja kolejnych segmentów prowadzi do jej deformacji i rozprzestrzenia na powierzchni (Rys. 7 b). Szybkość dochodzenia zaadsorbowanego polimeru do stanu równowagi zależy od wielu czynników i na ogół przebiega bardzo powoli. Proces ten może trwać tygodniami, miesiącami lub nawet dłużej.

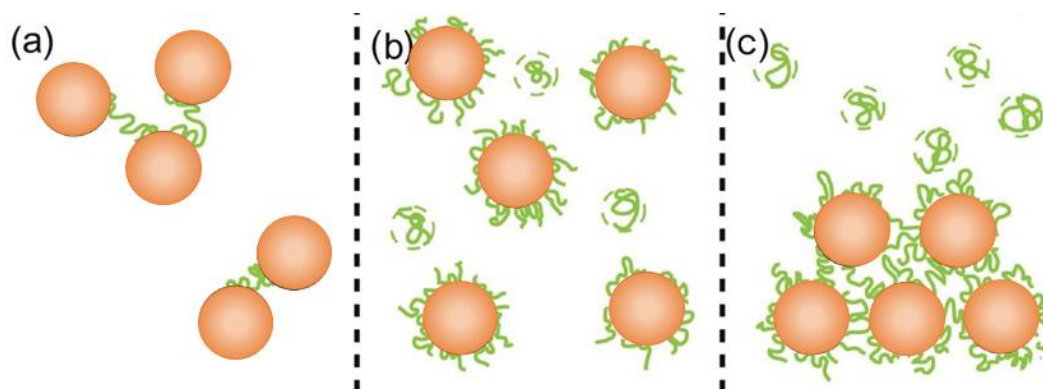


Rys. 7. Struktura łańcucha polimerowego na cząstce koloidalnej a) bezpośrednio po przyłączeniu, b) po rekonformacji.

Świeżo zaadsorbowany polimer jest na ogół efektywniejszym flokulantem, gdyż w porównaniu z konformacją równowagową segmenty sięgają dalej od powierzchni, co przedstawia Rys. 7 a, zwiększając prawdopodobieństwo utworzenia mostków. W praktyce

najczęściej mamy do czynienia właśnie z flokulacją nierównowagową, tj. jednoczesnym przebiegiem procesów tworzenia mostków polimerowych i rekonformacji zaadsorbowanych makrocząsteczek.

W przypadku, gdy flokulant jest polielektrolitem, którego cząsteczki posiadają ładunek elektryczny o znaku przeciwnym do ładunku powierzchni cząstek, głównym mechanizmem destabilizacji suspensji może być neutralizacja ładunku. Silnie naładowane makrocząsteczki będą ulegać dużemu rozprzestrzenieniu na powierzchni cząstek, tworząc warstwy adsorpcyjne o małej grubości (Rys. 8).



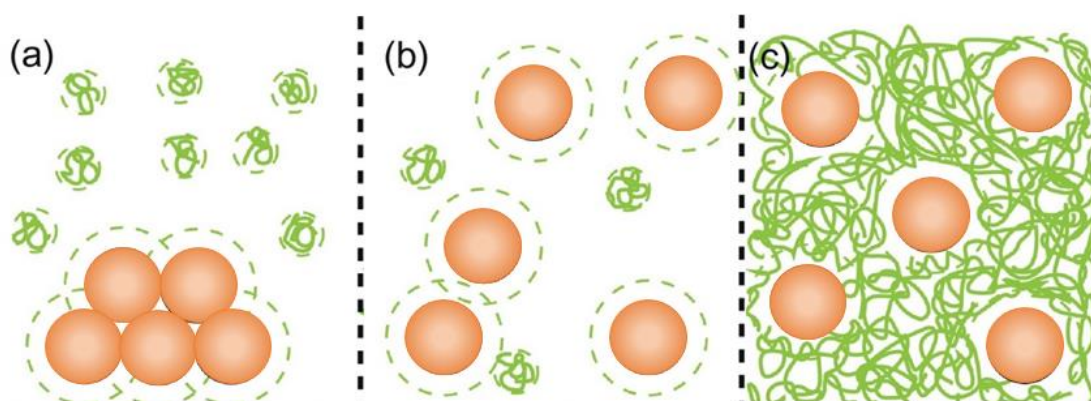
Rys. 8. Schematyczne układy koloidalne powstałe po zmieszaniu polimerów (oznaczonych kolorem zielonym) z cząstkami koloidalnymi (oznaczonymi kolorem pomarańczowym) w przypadku adsorpcji dodatniej polimerów.

Jeżeli ilość dodanego polielektrolitu będzie niewystarczająca do całkowitego pokrycia cząstek, na ich powierzchni utworzy się mozaika dodatnio i ujemnie naładowanych obszarów. Przyciąganie elektrostatyczne "łat" o przeciwnych ładunkach, znajdujących się na sąsiednich cząstkach, prowadzi do nieodwracalnej agregacji zwanej **flokulacją mozaikową** (ang. *electrostatic mosaic (patch) flocculation*). Proces flokulacji przebiegający zgodnie z tym mechanizmem zachodzi najczęściej wtedy, gdy flokulantem jest polielektrolit o stosunkowo małej masie molowej. Jeżeli ilość dodanego polielektrolitu jest na tyle duża, że w wyniku jego adsorpcji dochodzi do prawie całkowitego zubożenia ładunku elektrostatycznego cząstek, wówczas destabilizacja może być wynikiem oddziaływań van der Waalsa; odpychanie steryczne wytworzone przez cienkie warstwy adsorpcyjne jest niewystarczające do ochrony suspensji przed koagulacją (Rys. 8 c).

Mechanizmy procesów stabilizacji i flokulacji różnią się zasadniczo. O przebiegu tych procesów decyduje w głównej mierze wielkość adsorpcji polimeru oraz jego konformacja na powierzchni cząstek.

Polimery nie ulegające adsorpcji

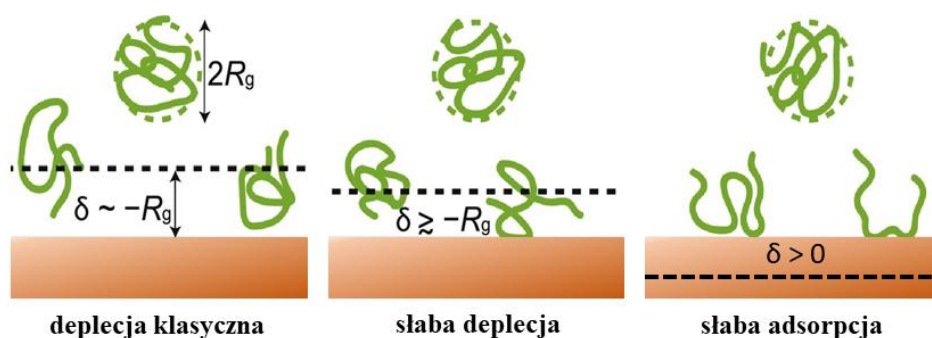
Polimer, który nie ulega adsorpcji na powierzchni cząstek może również w istotny sposób wpływać na trwałość agregacyjną dyspersji koloidalnych. Przyczyną braku adsorpcji polimeru może być, na przykład, zbyt duże powinowactwo cząsteczek fazy rozpraszającej do powierzchni cząstek koloidalnych lub też całkowite pokrycie cząstek cząsteczkami surfaktantu albo innego, silnie oddziaływującego z powierzchnią polimeru (Rys. 9).



Rys. 9. Schematyczne układy koloidalne powstałe po zmieszaniu polimerów (oznaczonych kolorem zielonym) z cząstkami koloidalnymi (oznaczonymi kolorem pomarańczowym) w przypadku adsorpcji ujemnej (zubożeniowej) polimerów.

Jeżeli w układzie zawierającym niezaadsorbowany polimer cząstki koloidalne zbliżą się, wskutek ruchów termicznych, na odległość mniejszą od średnicy kłęбка polimerowego, to wówczas stężenia polimeru w przestrzeni pomiędzy cząstkami i w obszarze zewnętrznym nie będą jednakowe (ze względu na nieobecność segmentów polimerowych w pierwszym z obszarów). W ten sposób powstanie niezrównoważone ciśnienie osmotyczne, które spowoduje łączenie się cząstek (Rys. 9 a). Takie obniżenie stabilności układu dyspersyjnego, wywołane przez nieadsorbujący się polimer, można nazywać **flokulacją zubożeniową** lub **deplecyjną** (ang. *depletion flocculation*). W pewnych warunkach polimer nie ulegający adsorpcji może również zwiększać trwałość suspensji (Rys. 9 b,c) i można wtedy mówić, przez analogię, o **stabilizacji zubożeniowej** lub **deplecyjnej** (ang. *depletion stabilization*).

Na Rys. 10 zestawiono konfiguracje polimerów w pobliżu i na powierzchni stałej. Linie przerywane reprezentują grubość warstwy adsorpcyjnej δ , która jest ujemna dla deplecji i dodatnia dla adsorpcji.



Rys. 10. Konfiguracje polimerów w pobliżu i na powierzchni stałej.

Metody określania właściwości układów koloidalnych

Ultramikroskop

Rozmiary cząstek koloidalnych powodują, że światło przepuszczone przez układ koloidalny ulega na cząstkach ugięciu i częściowemu rozproszeniu. Obserwuje się wówczas tzw. **zjawisko Tyndalla**, polegające na tym, że przepuszczony przez układ koloidalny strumień światła obserwowany z boku tworzy jasną opalizującą smugę, zwaną stożkiem Tyndalla. Światło pochodzące ze zjawiska Tyndalla jest częściowo spolaryzowane. Jeżeli smugę Tyndalla obserwuje się przez mikroskop, to można zobaczyć obraz zwany obrazem ultramikroskopowym. W mikroskopie optycznym istnieje granica widzialności uwarunkowana tzw. zdolnością rozdzielczą mikroskopu. Najmniejsza odległość dwóch punktów, które w świetle przechodzącym można jeszcze odróżnić, nie może być mniejsza niż wynosi połowa długości fali użytego światła. Ponieważ średnica cząstek koloidalnych jest na ogół mniejsza niż wynosi zdolność rozdzielczą mikroskopu, dlatego roztwór koloidalny obserwowany przez mikroskop sprawia wrażenie układu jednolitego i optycznie pustego. Jeżeli jednak użyć oświetlenia prostopadłego do osi optycznej mikroskopu, to cząstki koloidalne rozpraszające i uginające światło we wszystkich kierunkach są widoczne jako świecące punkty. Zasada działania najprostszego ultramikroskopu polega więc na tym, że za pomocą układu soczewek wiązka promieni jest koncentrowana na badanym roztworze koloidalnym, który obserwuje się przez mikroskop ustawiony prostopadle do biegu promieni. Oglądany obraz ultramikroskopowy nie jest właściwym obrazem cząstek i nie daje informacji na temat wielkości cząstek, ani ich kształtu. Składa się on jedynie z większych lub mniejszych krążków dyfrakcyjnych o różnej jasności i barwie. Za pomocą ultramikroskopu można stwierdzić tylko obecność i położenie poszczególnych cząstek koloidalnych.

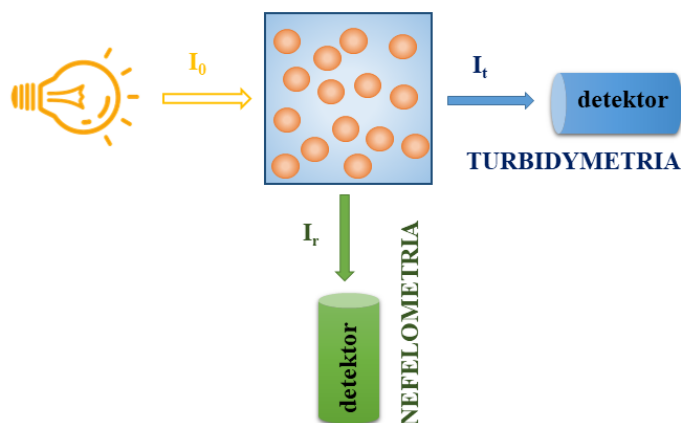
Nefelometria i turbidymetria

Tyndall badając rozpraszanie światła na cząstkach koloidalnych zauważył, że światło rozproszone na bezbarwnych rozworach koloidalnych ma barwę niebieską i jest spolaryzowane, natomiast światło przechodzące przez roztwór w kierunku pierwotnym ma po przejściu kolor ciepły żółtoczerwony. Rayleigh i niezależnie od niego Smoluchowski obliczyli teoretycznie, że zdolność rozpraszania światła przez cząstki koloidalne jest proporcjonalna do czwartej potęgi odwrotności długości fali świetlnej. Jeżeli zatem długość fali jest 2 razy mniejsza, rozpraszanie jest 16 razy większe. Wzór Rayleigh'a-Smoluchowskiego na natężenie światła rozproszonego jest następujący:

$$I_r = I_0 K \frac{nV^2}{\lambda^4} \quad (10)$$

gdzie: I_r – natężenie światła rozproszonego, I_0 – natężenie światła padającego, n – liczba cząstek rozpraszających w jednostce objętości ośrodka, K – współczynnik proporcjonalności, V – objętość cząstek koloidalnych, λ – długość fali światła padającego.

Ponieważ światło białe (np. słoneczne) składa się z faz o różnych długościach, rozpraszaniu ulegają najsilniej fale krótsze. Stąd pochodzi, między innymi, błękit nieba oraz czerwony wschód i zachód Słońca. Pomiar natężenia światła rozproszonego przez koloid wykorzystuje się do oznaczania stężenia, tj. liczby cząstek rozproszonych w jednostce objętości ośrodka rozpraszającego. Przyrząd służący do tych celów nazywane są **nefelometrami**. Detektor jest umieszczony pod pewnym kątem (najczęściej 90°) względem kierunku biegu wiązki świetlnej wychodzącej ze źródła światła (Rys. 11). **Nefelometria** znalazła zastosowanie nie tylko w analizie ilościowej układów koloidalnych, lecz również w badaniu różnych właściwości tych układów np. przebiegu procesu koagulacji.



Rys. 11. Zasada działania turbidymetru i nefelometru.

Pomiary zmniejszenia natężenia promieniowania przechodzącego przez układ koloidalny wskutek jego rozpraszania na cząstkach noszą nazwę **turbidymetrii**. Detektor jest umieszczony na jednej linii z próbką i źródłem światła (Rys. 11). Rozproszoną część promieniowania można tu uważać jakby za zaabsorbowaną przez roztwór tak, że do zjawiska tego można stosować prawo Lamberta-Beera.

Turbidymetria pozwala na pomiar stężenia koloidów i zawiesin. Bada się zależność między natężeniem światła padającego I_0 , a natężeniem światła przechodzącego I_t przez roztwór mętny. Jak wspomniano, odmiana tej metody, w której pomiar światła rozproszonego odbywa się pod kątem 90° względem wiązki padającej to nefelometria.

Światło padające o natężeniu I_0 może w badanej próbce ulec rozproszeniu I_r i/lub absorpcji I_{abs} .

Natężenie promieniowania przechodzącego I_t jest więc równe:

$$I_t = I_0 - I_{abs} - I_r \quad (11)$$

W roztworach właściwych I_r można pominąć, wówczas:

$$I_t = I_0 - I_{abs} \quad (12)$$

Natomiast w bezbarwnych roztworach mętnych można pominąć I_{abs} , wtedy:

$$I_t = I_0 - I_r \quad (13)$$

Promieniowanie transmitowane, czyli przechodzące przez roztwór mętny jest więc osłabione z powodu rozpraszania promieniowania padającego. Przez analogię do spektrofotometrii, w turbidymetrii wprowadza się pojęcie absorbancji pozornej A_p , zwanej również turbidancją T lub wartością zmętnienia S :

$$A_p = T = S = \log \frac{I_0}{I_t} = Kcl \quad (14)$$

gdzie: I_0 – natężenie światła padającego, I_t – natężenie światła przechodzącego przez mętny roztwór, K – stała zależna od rodzaju zawiesiny, c – stężenie, l – grubość warstwy próbki.

W przypadku bardzo rozcieńczonych roztworów absorbancja pozorna danej zawiesiny jest proporcjonalna do stężenia roztworu, a zatem pomiar stopnia zmętnienia można wykorzystać w analizie ilościowej roztworów mętnych.

Spektrofotometria

W spektrofotometrii kwanty promieniowania monochromatycznego przechodzące przez jednolity ośrodek (np. roztwór) są w nim równomiernie absorbowane. W każdej

warstewce ośrodka o grubości dl absorpcja powoduje osłabienie natężenia promieniowania o dl . Ponadto absorpcja światła przepuszczonego przez roztwór jest proporcjonalna do grubości warstwy i stężenia roztworu zgodnie z równaniem:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon cl = E \quad (15)$$

Równanie to stanowi treść prawa Lamberta-Beera, gdzie ϵ to współczynnik absorpcji. Jego wartość liczbową jest stała w danych warunkach ciśnienia, temperatury i długości fali, i charakterystyczna dla danej substancji, niezależnie od stężenia. Wymiar ϵ zależy od jednostek, w jakich zostało wyrażone stężenie c i grubość l . Gdy c zostanie wyrażone w $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, a grubość warstwy l w cm , wówczas ϵ nazywa się molowym współczynnikiem absorpcji (ekstynkcji). Równy jest on liczbowo absorpcji, gdy stężenie wynosi $1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, a grubość warstwy 1 cm .

Wyrażenie $\log \frac{I_0}{I_t} = E$ nazywa się ekstynkcją, natomiast stosunek $\frac{I_t}{I_0} = T$ nazywa się przezroczystością (transmisją) układu. Ekstynkcję można zatem zdefiniować jako ujemny logarytm przezroczystości:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = -\log \frac{I_t}{I_0} = -\log T = E \quad (16)$$

W równaniu Lamberta-Beera iloczyn cl jest miarą liczby cząsteczek w warstwie roztworu o grubości l , zaś molowy współczynnik ekstynkcji ϵ jest miarą prawdopodobieństwa zaabsorbowania fotonu podczas zderzenia z cząsteczką.

APARATURA I ODCZYNNIKI

- spektrofotometr,
- wanienska ultradźwiękowa,
- waga laboratoryjna,
- szpatułka do ważenia,
- stoper,
- zlewki o pojemności 25 cm^3 , 6 sztuk,
- kolba o pojemności 200 cm^3 ,
- cylinder miarowy o pojemności 10 cm^3 ,
- kuwety kwarcowe, 6 sztuk
- pipeta automatyczna i końcówki,
- tryskawka,

- bibuła,
- chlorek sodu,
- tlenek krzemu,
- roztwory polimeru kationowego (2000 ppm):
 - ✓ chitozanu o masie cząsteczkowej $2,313 \cdot 10^5$ Da (ChM1)
 - ✓ chitozanu o masie cząsteczkowej $4,110 \cdot 10^5$ Da (ChM2)
 - ✓ chitozanu o masie cząsteczkowej $8,080 \cdot 10^5$ Da (ChM3)
- roztwór polimeru anionowego (1000 ppm):
 - ✓ karboksymetylocelulozy o masie cząsteczkowej $7 \cdot 10^5$ Da (CMC)

WYKONANIE ĆWICZENIA

Przygotowanie suspensji tlenku krzemu

- przygotować 0,001 M roztwór NaCl w kolbie o objętości 200 cm³. W tym celu odważyć na wadze analitycznej 0,01169 g NaCl, po czym przenieść naważkę do kolby i dopełnić wodą redestylowaną do kreski,
- odważyć na wadze analitycznej 5 porcji SiO₂ po 0,005 g każda, jako naczyniek wagowych użyć zlewek o pojemności 25 cm³,
- do pierwszej porcji odważonego tlenku krzemu wlać 10 cm³ roztworu NaCl,
- do trzech kolejnych porcji tlenku krzemu dodać kolejno po 8 cm³ roztworu NaCl, a do piątej porcji 6 cm³ roztworu elektrolitu,
- przygotowane suspensje poddać działaniu ultradźwięków przez 3 minuty, z przesunięciem czasowym ok. 5 min między poszczególnymi próbkami,
- bezpośrednio po przygotowaniu, dyspersję SiO₂ w roztworze NaCl przenieść do kuwety kwarcowej i umieścić w komorze spektrofotometru,
- do kolejnych trzech dyspersji SiO₂ bezpośrednio po sonifikacji dodać po 2 cm³ roztworu polimeru kationowego (chitozanu, Ch) o różnej masie cząsteczkowej (M), oznaczyć próbki jako ChM1, ChM2 oraz ChM3, a do ostatniej suspensji dodać 4 cm³ roztworu polimeru anionowego (karbosymetylocelulozy, CMC), co zapewni jednakowe stężenie obu polimerów na poziomie 400 ppm w badanych roztworach koloidalnych; dodatek roztworów polimerów wykonać z przesunięciem czasowym.

Pomiar absorbancji

- absorbancję mierzyć przy długości fali 500 nm w czasie 90 min, w 15 min odstępach czasu, począwszy od momentu:

- ✓ zakończenia procesu dyspergowania (sonifikacji) próbki bez polimeru,
- ✓ dodania roztworu polimeru do dyspersji,
- jako próbki odniesienia do wyzerowania aparatu użyć wody redestylowanej,
- zmierzone wartości absorbancji w funkcji czasu zanotować w Tab. 1.

Tab. 1. Wartości absorbancji suspensji koloidalnych.

Czas [min]	Absorbancja				
	SiO ₂	SiO ₂ /ChM1	SiO ₂ /ChM2	SiO ₂ /ChM3	SiO ₂ /CMC
15					
30					
45					
60					
75					
90					

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Na podstawie uzyskanych wyników sporządzić wykres zależności absorbancji od czasu dla wszystkich serii pomiarowych (na jednym rysunku). Określić wpływ dodatku polimeru oraz jego rodzaju na stabilność dyspersji tlenku krzemu.

LITERATURA

1. K.S. Birdi, Surface and Colloid Chemistry – Principles and Applications, CRC Press, London 2010.
2. D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth-Heinemann, Oxford 1992.
3. Á. Gonzalez García, M.M.B. Nagelkerke, R. Tuinier, M. Vis, Advances in Colloid and Interface Science 275 (2020) 102077.
4. P.W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2007.
5. H. Sonntag, Koloidy, PWN, Warszawa 1982.
6. E.T. Dutkiewicz, Fizykochemia powierzchni, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
7. T. Drapała, Chemia fizyczna z zadaniami, PWN, Warszawa 1976.
8. W. Nowicki, G. Nowicka, Wiadomości Chemiczne 55 (2001) 549-567.