

# Hodnotenie agregáčnej stability koloidného SiO<sub>2</sub> v prítomnosti CTAB

## Časť 1: Kinetické parametre koagulácie

Jiří Škvarla<sup>1</sup>, Milan Grohol<sup>2</sup>, Martin Sisol<sup>1</sup>

### *Evaluation of the aggregation stability of colloidal silica in the presence of CTAB. Part 1: Kinetic parameters of coagulation*

The coagulation rate of colloidal silica (synthetic SiO<sub>2</sub>) spheres in aqueous solution of hexadecyltrimetylamonium bromide (CTAB) was investigated at the concentration scale of 10<sup>-3</sup> - 5×10<sup>-4</sup> M and pH of 4.7 - 8.1. The computer-controlled spectrophotometer was used to detect absorbance of the colloidal system as a function of time. From the absorbance-vs.-time dependence, the coagulation rate constant, stability ratio and critical concentration of coagulation (c.c.c.) have been determined by using a linearization and approximation method. Both methods provided c.c.c. values of the initially hydrophilic silica spheres to be ca. 2×10<sup>-4</sup> M CTAB (pH 6.8), suggesting an adsorption-induced hydrophobization of their surface by CTAB cations. A slight influence of pH was also observed, probably related to the ionization degree of the CTAB cations.

**Key words:** Stabilisation of colloids, silica, surfactant adsorption, coagulation kinetics

### Úvod

Vplyv elektrolytov, iónogénnych surfaktantov a pH prostredia na agregáčnú stabilitu koloidných disperzií bol predmetom štúdia mnohých autorov (Reerink a Overbeek, 1954; Depasse a Watillon, 1970; Penners a Koopal, 1987; Colic a Kallay, 1988; Xu a Yoon, 1989; Metcalfe a Healy, 1990; Akopova a Eremenko, 1992; Škvarla, 1993; Barany et al., 1996). Prítomnosť elektrolytov v disperzii narúša stabilitu koloidných častíc prostredníctvom neutralizácie povrchového náboja spojenej so „stláčaním“ difúznej (vonkajšej) časti elektrickej dvojvrstvy týchto častíc – EDL (pôvodne brániacej ich agregácii). Vplyv surfaktantov na stabilitu koloidného systému je zložitejší, pretože ich ióny sa môžu špecificky adsorbovať do vnútornej časti EDL koloidov. V dôsledku vzniku adsorpčnej vrstvy na povrchu častíc sa výrazne mení ich pôvodný povrchový náboj (a zodpovedajúca difúzna protivrstva) a tiež povrchová hydrofóbnosť (vďaka difúlnemu, resp. heteropolárnemu charakteru disociovaných iónov surfaktantov). V neposlednom rade sa tu uplatňuje aj ochranný stérický efekt. Vplyv pH je komplexný. Prídavok surfaktantov tak vedie k ovplyvneniu viacerých (aj neelektrostatických) mechanizmov stabilizácie koloidných častíc a v závislosti od koncentrácie môže túto stabilitu zosilniť alebo zoslabiť.

Predmetom skúmania prezentovanom v tomto článku je agregáčná stabilita koloidného systému tvoreného časticami syntetického SiO<sub>2</sub> (s vysokou stabilitou voči elektrolytom) v prítomnosti katiónického surfaktantu (hexadecyltrimetylamónium bromid - CTAB 16) a elektrolytu s jednomocným (KCl) a dvojmocným (CaCl<sub>2</sub>) katiónom. Táto stabilita je hodnotená dvoma parametrami: stabilitným pomerom (*W*) a kritickou koncentráciou koagulácie (c.c.c.).

### Teoretická časť

Agregáčnú stabilitu koloidného systému je možné hodnotiť niekoľkými experimentálnymi parametrami. Stabilitný pomer *W* je bezrozmerné číslo určené z kinetických testov koagulácie koloidov. Ide o pomer rýchlostí tzv. rýchlej koagulácie (ktorá nie je obmedzovaná energetickou bariérou) a tzv. pomalej koagulácie (ktorá je spomaľovaná prítomnosťou energetickej bariéry medzi jednotlivými časticami) toho istého koloidného systému:

$$W = k_{\text{rap}} / k_{\text{sl}}, \quad (1)$$

kde *k<sub>rap</sub>* je rýchlostná konštanta rýchlej koagulácie a *k<sub>sl</sub>* je rýchlostná konštanta pomalej koagulácie.

Ak je energetická bariéra medzi koloidnými časticami uplatňujúca sa pri ich tepelných zrážkach spôsobená výhradne ich prekrývajúcimi sa EDL, pomalá koagulácia bude prechádzať na rýchlu koaguláciu v dôsledku výrazného zoslabenia, resp. zániku týchto EDL, vhodnou zmenou pH prostredia alebo zvyšovaním koncentrácie

<sup>1</sup> Doc. Ing. Jiří Škvarla, CSc., Ing. Martin Sisol, Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 19, 04384 Košice

<sup>2</sup> Ing. Milan Grohol, Katedra geopropagácie, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 9, 043 84 Košice  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná do 20.7.2001)

elektrolytov v ňom. Znamená to, že pre daný koloidný systém bude  $W$  vyjadrovať, koľkokrát je sledovaná (pomalá) koagulácia pri určitej (pomerne nízkej) koncentrácii elektrolytu pomalšia ako rýchla koagulácia pri dostatočne vysokej koncentrácii toho istého elektrolytu, ktorá vyvolá zánik EDL a teda nebránenú koaguláciu. Pri zvyšovaní koncentrácie elektrolytu tak môžeme definovať tri oblasti agreglačnej stability (podľa hodnoty  $W$ ):

1. Prvá je oblasť vysokej stability, kedy hodnota  $W \gg 1$  ( $k_{rap} \gg k_{sl}$ ). V tomto prípade je systém stabilný aj niekoľko rokov.
2. Druhá je oblasť nízkej stability, keď  $W \rightarrow 1$  ( $k_{rap} \rightarrow k_{sl}$ ).
3. Tretia je oblasť nestability, pri ktorej  $W = 1$  ( $k_{rap} = k_{sl}$ ). Systém sa do nej dostáva pri spomínanej limitnej koncentrácii elektrolytu, kedy dochádza ku koagulácii prakticky okamžite.

Zostupná závislosť  $W$  na koncentrácii elektrolytu však nie je lineárna. Preto ako druhé kritérium agreglačnej stability koloidov sa používa kritická koncentrácia koagulácie elektrolytom *c.c.c.*, ktorá je odčítaná na horizontálnej osi koncentrácie elektrolytu v priesečníku s predĺženou líniou uvedenej závislosti.

Rýchlosť koagulácie reprezentovanú  $k_{sl}$  a  $k_{rap}$  môžeme stanoviť zaznamenávaním nárastu absorbancie koagulujuceho koloidného systému ( $A$ ) s časom ( $t$ ) od okamihu po pridaní (testovanej a maximálnej) koncentrácie elektrolytu, pretože so zväčšujúcimi sa agregátmi v priebehu koagulácie sa zosilňuje aj ich rozptyl svetla.

#### Metóda aproximácie

Pri aproximačnej metóde určujeme hodnotu  $k_{sl}$  ako deriváciu analytickej funkcie aproximujúcej experimentálnu závislosť  $A(t)$  (obr.1):

$$k_{sl} = (dA/dt)_{sl, t \rightarrow 0} \quad (2)$$

Podobne,  $k_{rap}$  zisťujeme po pridaní vysokej koncentrácie elektrolytu, zabezpečujúcej rýchlu koaguláciu:

$$k_{rap} = (dA/dt)_{rap, t \rightarrow 0} \quad (3)$$

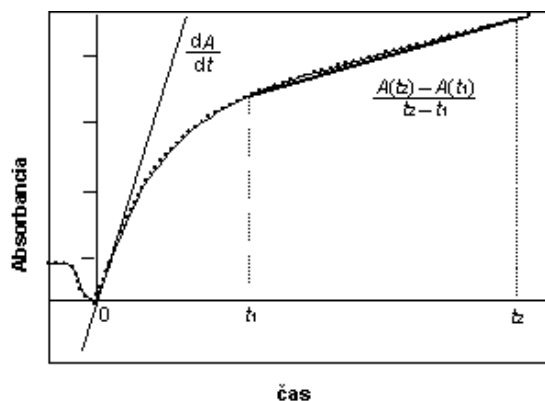
Táto derivácia (smernica dotyčnice pri  $t = 0$ ) udáva rýchlosť koagulácie v počiatočnom štádiu tvorby agregátov pozostávajúcich iba z dvoch častíc (dimérov). Nedostatkom tejto metódy je, že tesne po pridaní elektrolytu je zmena absorbancie systému prakticky nekontrolovateľná, takže vztýčenie dotyčnice v nulovom čase závisí od správnej extrapolácie uvedenej analytickej funkcie. Na druhej strane, rýchlosť tvorby dimérov je parameter, ktorý vystupuje často v teoretických modeloch koagulácie.

#### Metóda linearizácie

Nárast absorbancie s časom sa môže vyhodnocovať až v lineárnej oblasti závislosti  $A(t)$ , keď sa tvorba agregátov do istej miery stabilizuje (obr.1), takže:

$$k_{sl, rap} = \frac{\Delta A}{\Delta t} = \frac{A(t_2) - A(t_1)}{t_2 - t_1} \quad (4)$$

Nedostatkom tohto prístupu je, že vypočítané hodnoty (hoci presnejšie)  $k_{sl}$  a  $k_{rap}$  pri výpočte stabilného koeficienta  $W$  nereprezentujú rýchlosti tvorby dimérov v čase blížiacom sa k nule, ale väčších agregátov (s ťažko odhadnutelným počtom častíc) vznikajúcich v neskoršom štádiu koagulácie. Túto výhradu je možné sčasti eliminovať, ak sa nezameriavame (ako je to v tejto práci) na modelovanie kinetiky koagulačného procesu.



Obr.1. Schematické znázornenie priebehu absorbancie koagulujuceho koloidného systému v závislosti na čase. Smernica spojnice bodov na krivke absorbancie medzi časmi  $t_1$  a  $t_2$  udáva rýchlosť koagulácie podľa linearizačného prístupu. Smernica dotyčnice k aproximovanej funkcii krivky absorbancie v nulovom čase udáva rýchlosť koagulácie podľa aproximačno-deriváčnej metódy.

Fig.1. A schematic depiction of the course of absorbance of coagulating colloidal system as a function of time. The slope of line connecting points on the absorbance curve between  $t_1$  and  $t_2$  udáva rýchlosť koagulácie podľa linearizačného prístupu. The slope of line to the approximated function of absorbance curve at zero time provides the coagulation rate after the approximation-derivation method.

## Materiál a metodika

**Syntetický SiO<sub>2</sub>.** V meraniach bola použitá vodná disperzia syntetických mikrosfér SiO<sub>2</sub>, vyrobených reakciou Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> s vodou a amoniakom od fy Bangs Laboratories Inc., USA. Priemer častíc bol 150 nm so štandardnou odchýlkou < 10%. Merná hmotnosť SiO<sub>2</sub> bola 1960 kg/m<sup>3</sup> a index lomu 1,37. Koncentrácia suspenzie bola konštantne 1,48×10<sup>14</sup> častíc na liter.

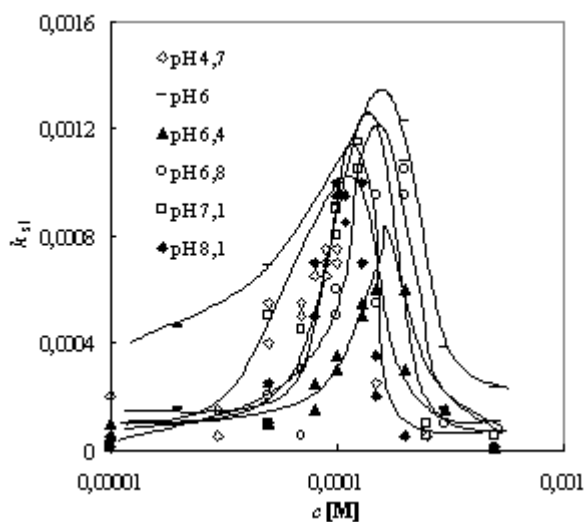
Absorbancia koloidných sférických častíc SiO<sub>2</sub> bola meraná pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 540$  nm na spektrofotometri Spectronic 401 fy Milton Roy, USA, prepojeným s počítačom a softvérom Quant, ktorý umožňuje sledovanie hodnôt absorbancie v čase. Do plastickej ELS kvety, vlozenej do spektrofotometra, obsahujúcej 1 ml roztoku elektrolytu (KCl v rozsahu koncentrácií od 10<sup>-3</sup> do 1M, CaCl<sub>2</sub> od 10<sup>-4</sup> do 1 M) alebo kationického surfaktantu hexadecyltrimetylamó-nium bromidu CTAB (v rozsahu koncentrácií od 10<sup>-5</sup> do 5.10<sup>-4</sup>) bol pridávaný 1ml syntetického SiO<sub>2</sub>. Merania hodnôt absorbancie suspenzie boli zaznamenávané v sekundových intervaloch (počnúc okamihom zliatia roztoku elektrolytu, resp. surfaktantu a SiO<sub>2</sub>) počas jednej minúty.

## Výsledky a diskusia

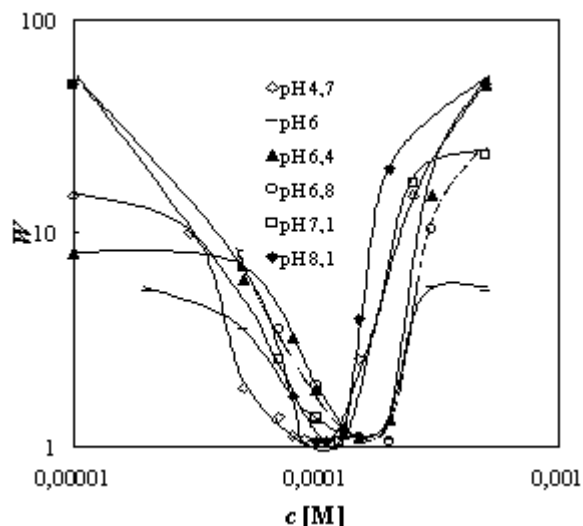
### Stabilný pomer

#### Vyhodnotenie metódou linearizácie

Obr.2 zobrazuje závislosť rýchlostnej konštanty  $k_{sl}$  koagulácie koloidného systému SiO<sub>2</sub>, vyjadrenej ako smernica nárastu jeho absorbancie v časovom úseku 10 a 30 sekúnd po pridaní surfaktantu CTAB (podľa vzťahu (4)), na počiatkovej koncentrácii tohto surfaktantu pri pH 4,7 až 8,1. Ako vidíme, rýchlosť koagulácie najprv narastá so zvyšovaním koncentrácie surfaktantu (ktorý sa adsorbuje na povrch častíc syntetického SiO<sub>2</sub>) až na maximálnu hodnotu, keď je povrch častíc zrejme úplne pokrytý adsorpčnou monovrstvou surfaktantu. Keďže surfaktant sa adsorbuje svojou kladne nabitou polárnou skupinou, jeho nepolárny reťazec povrch častíc hydrofobizuje a súčasne neutralizuje jeho záporný náboj. Tým sa urýchľuje koagulácia častíc. Pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie surfaktantu však dochádza k jeho adsorpcii na povrch častíc v druhej vrstve s opačne orientovanými molekulami, čím sa povrch častíc spätne hydrofilizuje, kladný povrchový náboj zvyšuje (po zmene znamienka) a rýchlosť koagulácie klesá. Poloha maxima (t.j. príslušná koncentrácia CTAB) sa s pH mierne mení. Narastá z hodnoty 9.10<sup>-5</sup> M CTAB pri pH 4,5 až na hodnotu približne 1,8.10<sup>-4</sup> M CTAB pri pH 6,8, potom opäť klesá (viď tab.1). Z rýchlostných konštant  $k_{sl}$  bol podľa vzťahu (1) vypočítaný stabilný pomer  $W$  pre všetky pH, pričom za  $k_{rap}$  bola zobrazená vždy maximálna hodnota z radu hodnôt  $k_{sl}$  (obr.3). Vidíme, že hodnoty  $W$  sa pohybujú v rozsahu od 1 do cca 70.



Obr.2 Rýchlostná konštant koagulácie koloidného SiO<sub>2</sub> v závislosti od koncentrácie CTAB pri rôznom pH (linearizačná metóda)  
Fig.2. Coagulation rate constant of colloidal silica (depending on CTAB concentration at various pH (linearization method))

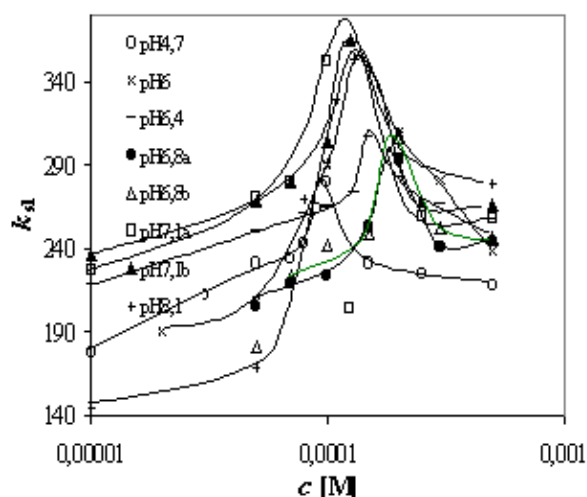


Obr.3. Stabilný pomer koloidného SiO<sub>2</sub> v závislosti od koncentrácie CTAB pri rôznom pH (linearizačná metóda).  
Fig.3. Stability ratio of colloidal silica depending on CTAB concentration at various pH (linearization method).

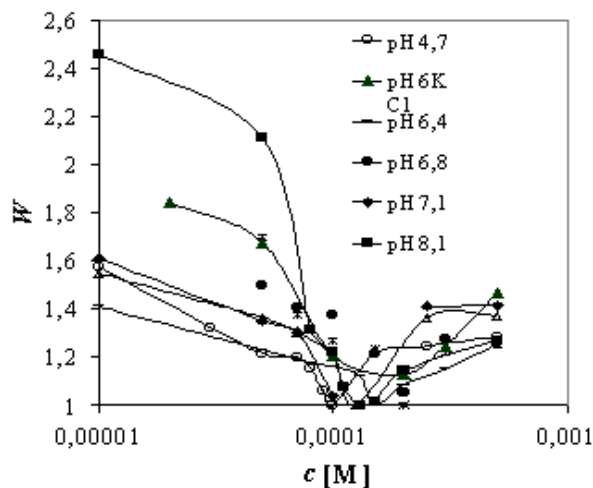
#### Vyhodnotenie metódou aproximácie

Obr. 4 zobrazuje závislosť rýchlostnej konštanty  $k_{sl}$  koagulácie koloidného systému SiO<sub>2</sub>, vyjadrenej ako smernica nárastu jeho absorbancie pri  $t = 0$  podľa vzťahu (2), na koncentrácii surfaktantu CTAB pri pH 4,7 až

8,1. Z rýchlostných konštánt  $k_{sl}$  bol podľa vzťahu (1) tiež vypočítaný stabilitný pomer  $W$  pre všetky pH (obr.5), pričom za  $k_{rap}$  bola zobrazená opäť maximálna hodnota  $k_{sl}$  z celej série experimentov. Z oboch obrázkov vidíme, že rýchlosť koagulácie aj podľa metódy aproximácie narastá so zvyšovaním koncentrácie surfaktantu až do bodu maximálnej rýchlosti koagulácie. Pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie surfaktantu rýchlosť koagulácie klesá. Krivky rýchlostí koagulácie majú podobný priebeh ako pri použití metódy linearizácie, rozdiel je však v absolútnych hodnotách rýchlostných konštánt koagulácie. Podobne ako na obr.2, aj tu je možné pozorovať zmenu hodnôt koncentrácií pre maximálnu koagulačnú rýchlosť v závislosti od pH - zvyšujú sa z hodnoty 10<sup>-4</sup> M pri pH 4,5 až na hodnotu približne 2.10<sup>-4</sup> M pri pH 6,8, potom opäť klesajú.



Obr.4. Rýchlostná konštanta koagulácie koloidného SiO<sub>2</sub> v závislosti na počiatkovej koncentrácii CTAB pri rôznom pH (aproximačná metóda)  
 Fig.4. Coagulation rate constant of colloidal silica depending on CTAB concentration at various pH (approximation method)



Obr.5. Stabilitný pomer koloidného SiO<sub>2</sub> v závislosti od koncentrácie CTAB pri rôznom pH (aproximačná metóda)  
 Fig.5. Stability ratio of colloidal silica depending on CTAB concentration at various pH (approximation method)

### Kritická koncentrácia koagulácie

Hodnoty kritických koncentrácií CTAB zistených zo závislostí stabilitného pomeru podľa metódy linearizácie i aproximácie (obr. 2-5) sú uvedené v tab.1.

Tab.1 Hodnoty kritických koncentrácií koagulácie CTAB stanovené podľa metódy linearizácie a aproximácie

pH	c.c.c. (×10 <sup>-4</sup> M) (linearizačná metóda)	c.c.c. (×10 <sup>-4</sup> M) (aproximačná metóda)
4,5	0,9	1,0
6,0	1,5	1,3
6,4	1,6	1,5
6,8	1,8	2,0
7,1	1,2	1,2
8,1	1,1	1,3

### Záver

1. Obe metódy výpočtu rýchlosti koagulácie poskytli približne zhodné výsledky pokiaľ ide o stanovenie koncentrácie surfaktantu CTAB, pri ktorej dochádza k maximálnej, resp. rýchlej koagulácii koloidného systému SiO<sub>2</sub>, ktoré slúžili ako vstupy pre výpočty ďalších kinetických parametrov koagulácie: stabilitného pomeru a kritickej koncentrácie koagulácie. Zistené hodnoty kritických koncentrácií koagulácie použitím oboch metód sa líšia len nepatrne. Grafický priebeh kriviek koagulačnej rýchlosti je porovnateľný s grafickými výsledkami výpočtu pomocou metódy linearizácie. Absolútne hodnoty rýchlostí koagulácie a stabilitných pomerov sú v oboch metódach odlišné, vzhľadom na rozdielny prístup k vyhodnocovaniu dát.

2. V meranom rozsahu pH bol zaznamenaný posun kritickej koncentrácie koagulácie z 9×10<sup>-5</sup> ÷ 10<sup>-4</sup> M CTAB pri pH4,7 k 1,8×10<sup>-4</sup> ÷ 2,0×10<sup>-4</sup> M CTAB pri pH6,8 a späť k 1,1×10<sup>-4</sup> ÷ 1,3×10<sup>-4</sup> M CTAB pri pH8,1. Tento posun môže súvisieť so zmenou stupňa ionizácie (nárastom neutrálnych molekúl) CTAB surfaktantu s pH, avšak na potvrdenie tejto hypotézy sú potrebné dodatočné merania adsorpcie a elektrokinetického potenciálu daného koloidného systému v prítomnosti CTAB. Keďže spektrofotometrickým meraním a výpočtom kinetických

parametrov koagulácie syntetického  $\text{SiO}_2$  bola zachytená rýchla koagulácia v prítomnosti elektrolytu  $\text{CaCl}_2$  v oblasti až pri hodnotách kritickej koncentrácie koagulácie nad 0,02 M a v prítomnosti elektrolytu  $\text{KCl}$  až nad koncentraciou 0,1 M (nepublikované výsledky), predpokladáme, že v prítomnosti CTAB v uvedenej koncentračnej škále došlo k výraznej hydrofobizácii povrchu častíc  $\text{SiO}_2$ .

*Príspevok bol vypracovaný v rámci riešenia grantového projektu VEGA č. G-2/2107/22.*

### Literatúra

- AKOPOVA, O.V., EREMENKO, B.V.: Stability of aqueous suspensions of quartz in solutions of electrolytes, *Kolloidnyj Zhurnal*, 54, 5, 1992, 19-23.
- BARANY, S., COHEN STUART, M.A., FLEER, G.J.: Coagulation rate of silica dispersions investigated by single-particle optical sizing, *Colloids Surfaces*, 106, 1996, 213-221.
- COLIC, M., KALLAY, N.: Stability of colloidal hematite in the presence of sodium taurodeoxycholate (NaTDC) and sodium dodecylsulphate (NaDS), *J. Surface Sci. Technol.* 4, 1, 1988, 53-66.
- DEPASSE, J., WATILLON, A.: The stability of amorphous colloidal silica, *J. Colloid Interface Sci.*, 33, 3, 1970, 430-438.
- METCALFE, I.M., HEALY, T.W.: Charge regulation modeling of the Schulze-Hardy rule and related coagulation effects, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 90, 1990, 335-344.
- PENNERS, N.H.G., KOOPAL L.K.: The effect of particle size on the stability of haematite hydrosols, *Colloids Surfaces*, 28, 1987, 67-83.
- REERINK, H., OVERBEEK, J.T.H.G.: The rate of coagulation as a measure of the stability of AgI sols, *Discussions of the Faraday Society*, 18, 1954, str. 74-84.
- ŠKVARLA, J.: On the decay of polar surface forces between hydrophobic surfaces and colloids, 1. Coagulation, *J. Colloid Interface Sci.*, 155, 1993, 506-508.
- XU, Z., YOON, R.H.: The role of hydrophobic interactions in coagulation, *J. Colloid Interface Sci.*, 132, 2, 1989, 532-541.