

Koloidy v životním prostředí
Stabilita

Jiří Faimon

Mezi částicemi v suspenzích dochází k nepřetržité řadě **srážek**, ať už díky Brownovu pohybu, sedimentačnímu pohybu nebo proudění.

Zda tyto srážky povedou k **trvalému kontaktu (spojení)** nebo zda dojde k opětovnému rozdělení, o tom bude rozhodovat **velikost a povaha** interakčních sil mezi částicemi.

Ve zředěných roztocích, které přicházejí v geologii v úvahu především, lze zjednodušeně uvažovat pouze interakci mezi dvojicí částic, tzv. *párová interakce*.

Interakční síly jsou složeny z přitažlivých a odpuzivých sil

Za rovnováhy musí být ***výslednice těchto sil nulová***.

Typické molekulární (hydrofilní) koloidy jsou termodynamicky stabilní díky pevnému hydratačnímu obalu

Soustředíme se na termodynamicky nestabilní fázové koloidy

Agregace koloidních částic

Termodynamická nestabilita vede ke spojování dispergovaných částic do větších celků - ***agregaci***.

Někdy se agregace rozlišuje na

- ***koagulaci***
- ***flokulaci***

Zatímco někteří autoři považují tyto termíny za **synonyma**, jiní tímto způsobem rozlišují **dva jevy**:

- koagulace je vyvolána přidavkem elektrolytů
- flokulace je vyvolána přidavkem polymerů (Stumm a Morgan 1981).

Koagulace zhruba odpovídá **difuzně limitované agregaci**.

- probíhá rychleji
- vzniku agregátů s chaotičtější strukturou a většími vzdálenostmi mezi jednotlivými částicemi - odkryté póry

Flokulace odpovídá **reakčně limitované agregaci**,

- je pomalejší
- jejím důsledkem je kompaktnější vyloučená hmota, složená z těsně se k sobě přibliživších částic

Po koagulaci drží agregáty pohromadě většinou díky van der Waalsovým přitažlivým silám

Po flokulaci díky "můstům" z polymerních makromolekul.

Síly působící mezi koloidními částicemi

- Experimentální zkušenosti ukazují, že čisté, nenabitě částice se velmi rychle spojují do větších celků - ***agregují***.

Přitažlivé síly mezi koloidními částicemi lze zařadit mezi van der Waalsovy síly: závisí nepřímo na vzdálenosti mezi částicemi.

Pro faktickou existenci koloidů je nezbytná také přítomnost ***odpudivých sil***, které brání částicím v přiblížení a agregaci. Často mluvíme v této souvislosti o ***stabilizaci koloidů***.

Lze rozlišit dva typy stabilizace:

- *A) elektrostatickou stabilizaci*
- *B) stabilizace polymery*

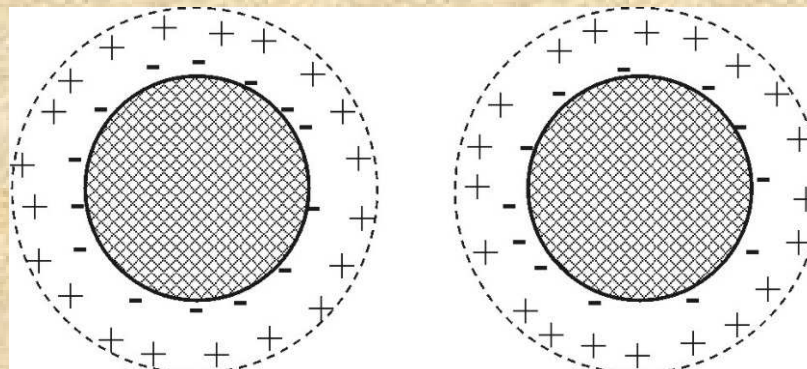
Pro energii přitahování dvou částic bylo odvozeno a dále různě modifikováno množství vztahů

Elektrostatická stabilizace

Kvantitativní popis **koloidní stability** jako výslednici přitažlivých a odpuzivých sil navrhli Derjagin, Landau, Verwey a Overbeek (tzv. **teorie DLVO**).

Elektrostatická stabilizace je důsledkem nabitých povrchů a odpuzivých coulombovských sil. Protiiony s molekulami rozpouštědla se uspořádají kolem nabité částice za vzniku **elektrické dvojvrstvy** (např. Stumm a Morgan 1981).

Elektrostatická stabilizace tak vlastně funguje na principu odpuzování jednotlivých elektrických dvojvrstev koloidních částic



Výslednice přitažlivých a odpuzivých sil

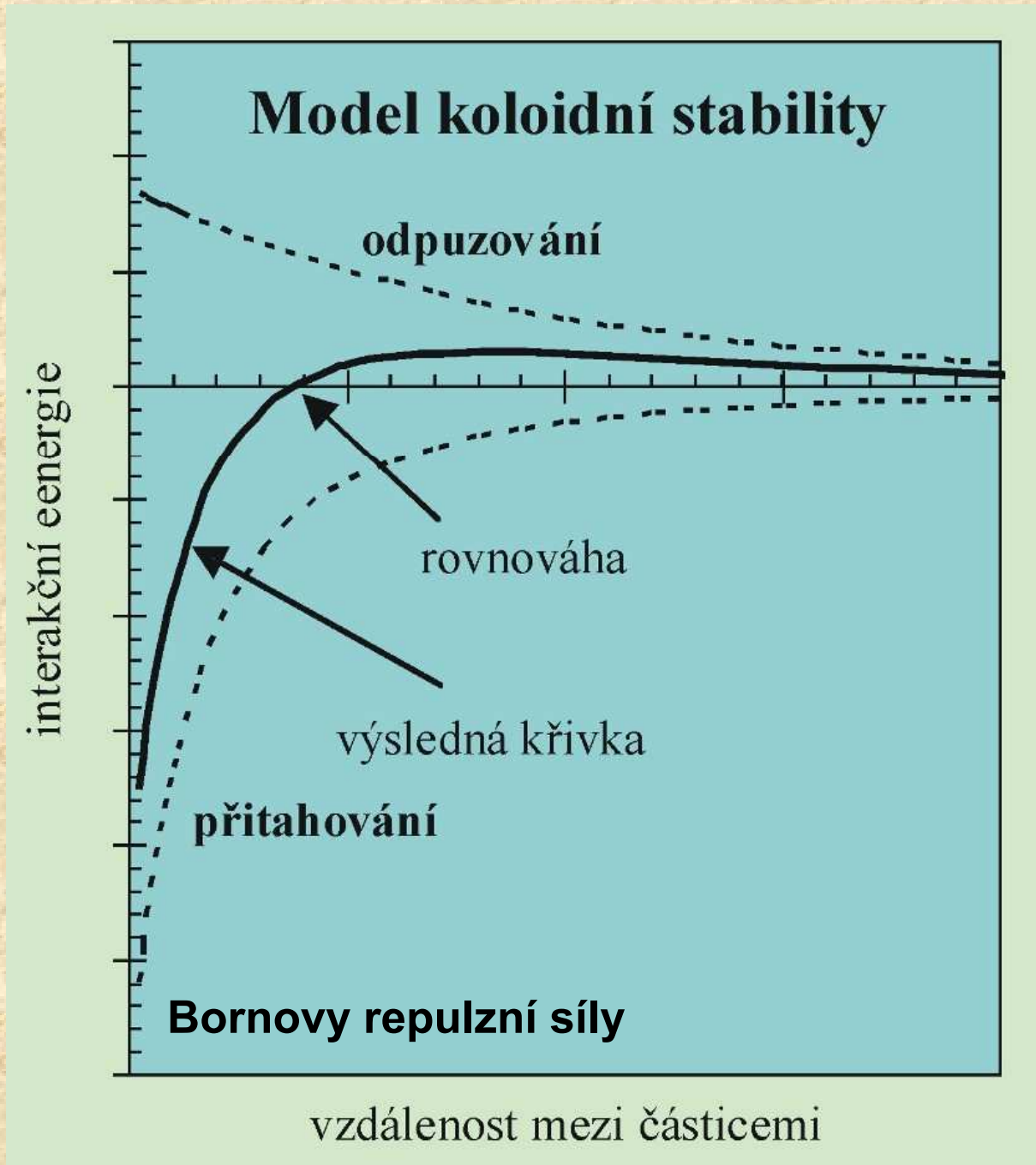
Závislost celkové potenciální energie systému dvou koloidních částic na jejich vzdálenosti.

Při větších vzdálenostech je celková potenciální energie rovna součtu energií

- **van der Waalsova přitahování**
- **elektrostatického odpuzování** elektrických dvojvrstev obou částic.

Při menších vzdálenostech (délka kovalentní vazby) se již začínají uplatňovat

Bornovy odpuzivé síly (na obrázku nejsou zahrnuty).

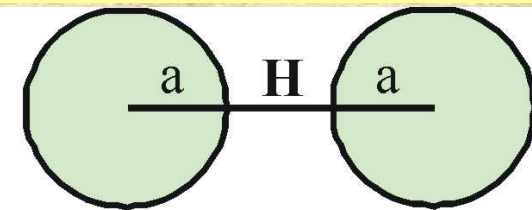


Teorie DLVO

Deryaguin, Landau,
Verwey, Overbeek

Kombinace

- van der Waalsových přitažlivých sil dlouhého dosahu
- odpudivých elektrostatických sil (překryv el. dvojvrstev)
- rozdílné závislosti



vzdálenost středů částic = $2a + H$

Koloidy v životním prostředí

Overbeek 1976

$$V_r = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a \Psi_0^2 e^{-\kappa H}$$

ϵ - relativní permitivita vody
(dielektrická konstanta); 80,37

ϵ_0 - relativní permitivita vakua;
 $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1} (\text{A}^2\text{s}^4\text{m}^{-3}\text{kg}^{-1})$

a - poloměr částice

Ψ - elektrický potenciál (povrch)

κ - Debye-Hückelova délka

H - vzdálenost povrchů

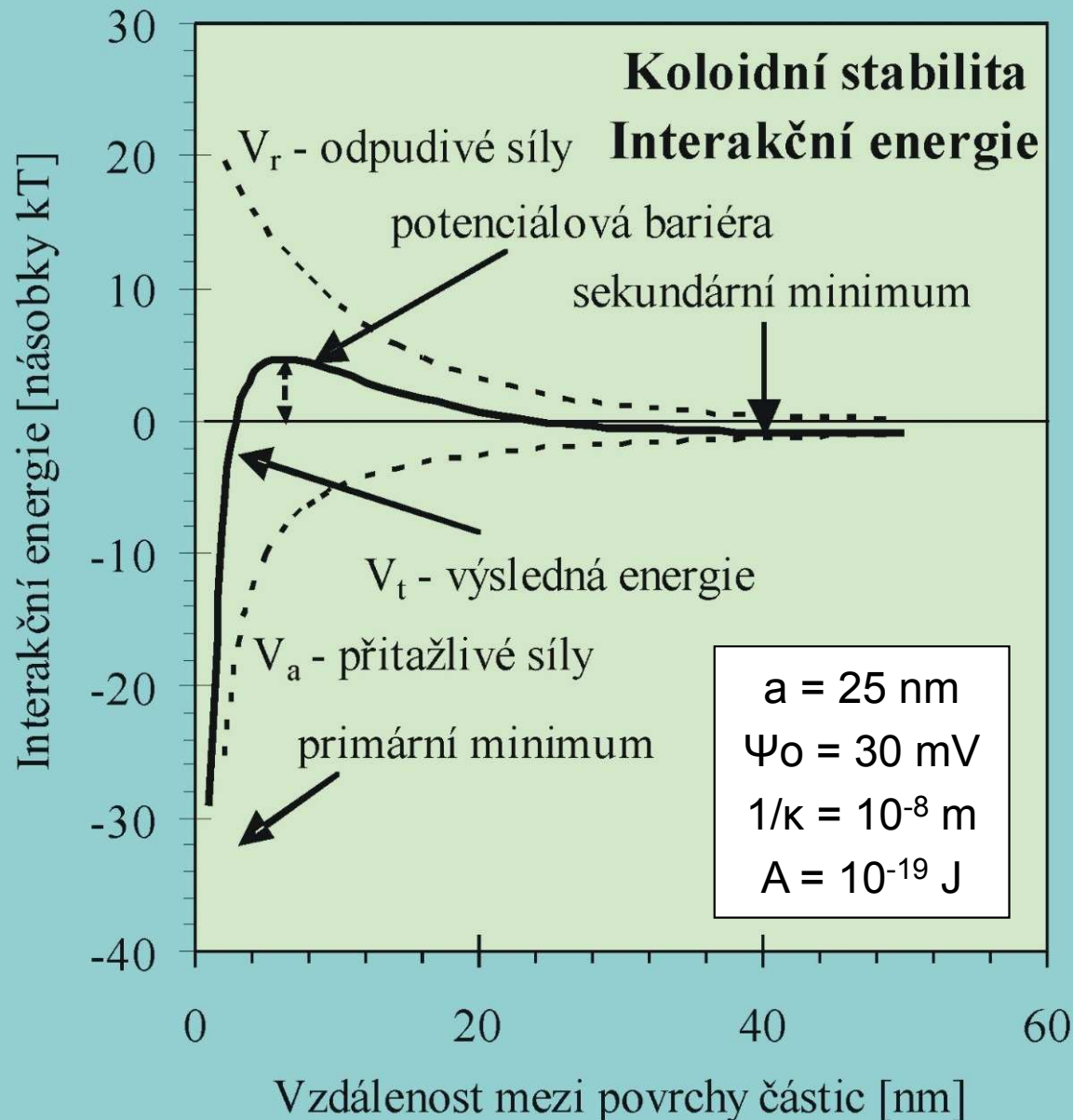
Hall et al. 1990

$$V_a = -\frac{Aa}{12H}$$

A - Hamakerova konstanta

a - poloměr částice

H - vzdálenost povrchů



Na křivce celkové potenciální energie jsou patrné tři extrémní body: dvě **minima** (primární a sekundární) a jedno **maximum**.

Pokud je **primární minimum** dostatečně hluboké, pak může po překonání maxima docházet ke **koagulaci**.

Výška maxima určuje **mechanismus agregace**.

Pokud je dostatečně vysoké, je překonáno jen částicemi s odpovídající energií. Taková agregace je pomalá a odpovídá **reakčně limitovanému modelu**.

Pokud je energetická bariéra nízká nebo zcela potlačena, vede každá srážka ke spojení částic. Agregace je rychlá a je limitována rychlostí difuze částic v roztoku (**difuzně limitovaný model**).

Jestliže je výška maxima dostatečně vysoká - rovna nebo vyšší jak $24 \times kT$ - pak je rychlost koagulace malá a koloidní systém je dlouhodobě časově stabilní.

Flokulace odpovídá agregaci v sekundárním minimu - může nastat bez vyplnění jakýchkoliv předběžných podmínek. V tomto případě jsou částice v agregátech rozděleny většími vzdálenostmi.

Vliv iontové síly

Tloušťka elektrické dvojvrstvy závisí na iontové síle disperzního prostředí. Zvyšováním iontové síly v roztoku dochází **ke stlačování elektrické dvojvrstvy**.

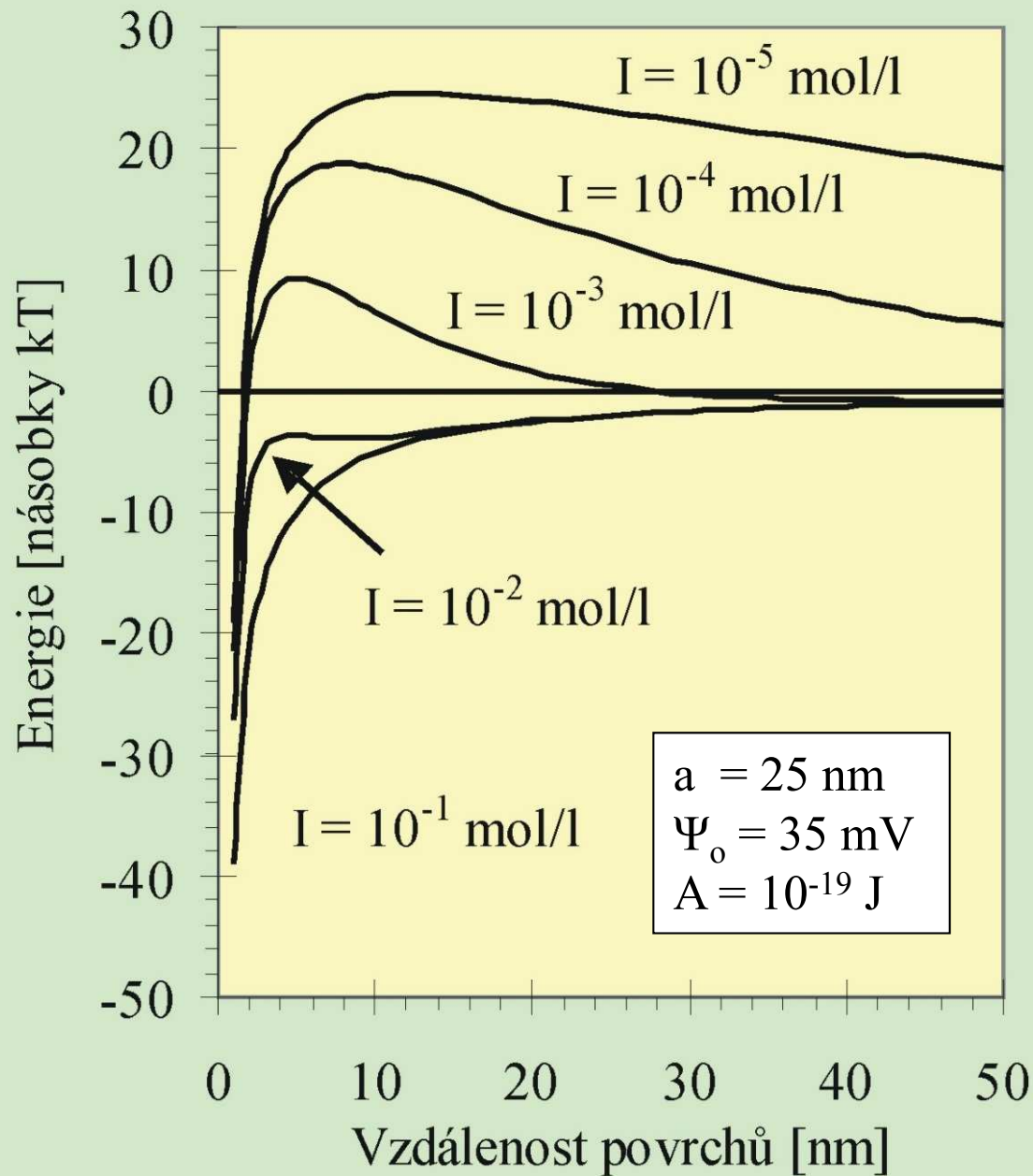
Při iontové síle odpovídající koncentraci 10^{-1} mol/l se snižuje tloušťka dvojvrstvy pod 1nm. V tomto případě je síla elektrostatického odpuzování již nedostatečná a převládají van der Waalsovi přitažlivé síly.

Proto většina elektrostaticky stabilizovaných disperzí koaguluje při zvyšování iontové síly v roztoku. Tento trend vystihuje empirické Hardy-Schultzeovo pravidlo (např. Stumm a Morgan 1981, Hall et al. 1991), které říká, že kritická koagulační koncentrace [1] je úměrná převrácené hodnotě šesté mocniny náboje protiionu [2]. Vliv koncentrace elektrolytu dokumentuje průběh interakční energie dvou sférických částic v roztocích s různou iontovou silou na obrázku:

[1] Koncentrace elektrolytu při které dochází ke spontánní koagulaci.

[2] ion v roztoku s nábojem opačného znaménka, než koloidní částice.

Koloidy v životním prostředí



$$V_r = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a \Psi_0^2 e^{-\kappa H}$$

$$V_a = -\frac{Aa}{12H}$$

Empirické

**Schultze-Hardyho pravidlo
pro agregaci:**

Kritická koagulační koncentrace je nepřímo úměrná 4. (6.) mocnině náboje proti-ionu (ion v roztoku s opačným nábojem než koloidní částice).

Vliv pH

Tuhý povrch se může nabíjet díky sorpci ionů z roztoku a disociaci povrchových funkčních skupin. Oba tyto jevy jsou závislé na pH roztoku.

Hodnota pH, odpovídající nulovému náboji na povrchu částic, je označována jako tzv. **bod nulového náboje** pH_{zpc} (v přítomnosti cizích ionů), nebo **izoelektrický bod** pH_{iep} (v přítomnosti pouze H^+ a OH^-), viz. např. Stumm a Morgan 1981.

Při pH_{zpc} resp. pH_{iep} jsou potlačeny elektrostatické odpudivé síly a částice hydrofobních koloidů rychle agregují.

Stabilita molekulárních koloidů není v tomto smyslu hodnotou pH příliš ovlivněna.

Polymerní stabilizace

Struktura polymerů. *A, B jsou různé nízkomolekulární jednotky, ze kterých je polymer vystaven* Jako polymer se označuje **makromolekulu**[\[1\]](#), skládající se z pravidelně se opakujících nebo z chemicky identických nízkomolekulárních jednotek, svázaných navzájem kovalentními vazbami.

Pokud se polymer skládá z opakujících se strukturálních jednotek stejného složení **X_n** , nazývá se **homopolymer**, pokud z jednotek rozličného chemického složení **$X_n Y_m$** , pak **kopolymer** (Moore 1981).

[\[1\]](#) Pozn. autora: "Makromolekulární" se většinou rozumí látka s rel. mol. hmotností $M > 10\,000$.

BBABABBABABB	statistický kopolymer
AAAAAABBBBB	blokový kopolymer
AAAAA B B B B B	přibitý (veslovitý) kopolymer

V závislosti na struktuře, rozlišujeme

- ***statistické kopolymery,***
- ***blok-kopolymery a***
- ***přibité (veslovité) kopolymery,*** (viz. obr.).

Prostorové rozměry i nízko-molekulárních polymerů obyčejně dosahují nebo přesahují vzdálenost působení londonovských přitažlivých sil mezi koloidními částicemi. Polymery tak **brání** koloidním částicím ve vzájemném **přiblížení** na vzdálenost, při které by přitažlivé síly převládly a částice se spojily.

Podle mechanismu bránění v přístupu rozlišujeme stabilizaci

- **sterickou** je způsobena polymery pevně spojených s povrchem koloidních částic - např. adsorbci.
- **vytěsňovací** (někdy je nazývána "stabilizace vytěsňováním") je způsobena polymery volně rozptýlenými (rozpuštěnými) v roztoku.