

VLASTNOSTI MIKRODISPERZNÍCH SYSTÉMŮ – VISKOZITA A ZETA POTENCIÁL

Jan Pospíšil¹, Marek Večeř¹

¹VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, 737 544 931,
pospisi.jan@tiscali.cz

Abstrakt

V tomto článku byla studována stabilita suspenzí a jejich viskozita. Z vzorků TiO₂ PK180, TiO₂ PK60 a bentonitu byly připraveny suspenze s objemovou koncentrací v rozmezí 5 – 20 % a bylo u nich upravováno pH. Stabilita suspenzí byla posuzována na základě měření zeta potenciálu. Z průběhu křivek závislosti zeta potenciálu na pH byly určeny izoelektrické body (IEP), kdy jsou suspenze nejméně stabilní. Z měření zeta potenciálu vychází, že suspenze jsou nejméně stabilní v oblasti kyselého pH a se zvyšováním pH jejich stabilita vzrůstá. Viskozita suspenzí byla měřena na přístroji RheoStress RS100 s rovnovážným krokovým testem smykového napětí. Výsledkem byly tokové křivky, pomocí nichž můžeme říci, že největší konzistenci vykazují vzorky s objemovou koncentrací 20% a kyselým pH.

Klíčová slova: viskozita; zeta potenciál; TiO₂; bentonit

Úvod

Podle Arulanandama a Li [1] mnoho látek při styku s polárním médiem (např. vodou) získává povrchový náboj. Tento náboj ovlivňuje rozložení iontů blízkých povrchu v polárním médiu. Ionty opačného náboje jsou přitahovány směrem k povrchu a ionty stejného náboje jsou od tohoto povrchu odpuzovány. Toto rozložení elektrického náboje vede k formování elektrické dvojvrstvy. Elektrická dvojvrstva může být rozdělena na vnitřní – pevnou vrstvu a vnější – difúzní vrstvu. Rozhraní mezi těmito vrstvami je rozděleno mezi obě tyto vrstvy. Ionty ve vnitřní vrstvě mezi povrchem a sdílenou oblastí obou vrstev jsou považovány za nepohyblivé (stabilní). Ve vnější difúzní vrstvě jsou ionty silně přitahovány k povrchu a jsou pohyblivé. Teorie elektrické dvojvrstvy se zabývá tímto rozdělením iontů a velikostí elektrických potenciálů, které se vyskytují v místě nabitého povrchu. Podle Shaw [2] elektrický potenciál ve sdílené vrstvě je známý jako zeta potenciál ζ , který charakterizuje sílu elektrické dvojvrstvy a je rozhodujícím faktorem pro rozdělení iontů v difúzní vrstvě elektrické dvojvrstvy.

Podle Jacobashe [3] existují různé postupy, pomocí kterých může být určen zeta potenciál. Souhrně je označujeme jako elektrokinetické jevy. Nastávají vždy, když se jedna z fází pohybuje vzhledem k jiné fázi a existuje náboj na rozhraní mezi fázemi. V případě koloidních suspenzí mohou nastat v případě, kdy se částice usazují vlivem gravitace nebo v centrifuze. Mezi elektrokinetické jevy patří:

Elektroosmóza - pevná látka je připevněna jako zátka nebo přepážka. Pohyb iontů v difúzní vrstvě je způsoben zevně používaným elektrickým potenciálem.

Proudový potenciál - je opak elektroosmozy. Roztok elektrolytu je hnán skrz kapiláry vnějším tlakem, a pak může být měřen proud nebo potenciál plynoucí z pohybu iontů v difúzní vrstvě.

Elektroforéza a sedimentační potenciál - pevné částice se pohybují v roztoku elektrolytu díky vnějšímu elektrickému poli nebo mechanické síle (např. gravitace). Může být měřena transportní rychlost nebo sedimentační potenciál.

Materiál a metody

Byly použity dva vzorky titanové běloby TiO₂ (PRETIOX PK60 a PRETIOX PK180, Precheza a.s., Přerov) a jeden vzorek bentonitu (B70, Rokle). Vzorky titanové běloby jsou v krystalové modifikaci anatas a specifikace jednotlivých vzorků, tak jak je uvádí výrobce, jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1. Specifikace měřených vzorků titanové běloby Pretiox

Specifikace	Jednotky	Typ titanové běloby	
		PK60	PK180
Obsah TiO ₂	[hm. %]	97,5	99,4
pH vodného roztoku	[-]	min. 2,5	min. 7
Specifický povrch	[%]	32,3	13

Byly připraveny vodné suspenze v rozmezí koncentrací 5 – 20 obj. %. U těchto suspenzí bylo upravováno pH (1M a 2M NaOH, 1M HCl) v rozmezí hodnot pH 1,5 – 11. Přidané množství NaOH a HCl bylo tak malé, že neovlivnilo původní koncentraci. Po dobu sedmi dnů byla sledována sedimentace těchto suspenzí ve 100 ml odměrných válcích a následně na to znovu změřeno pH.

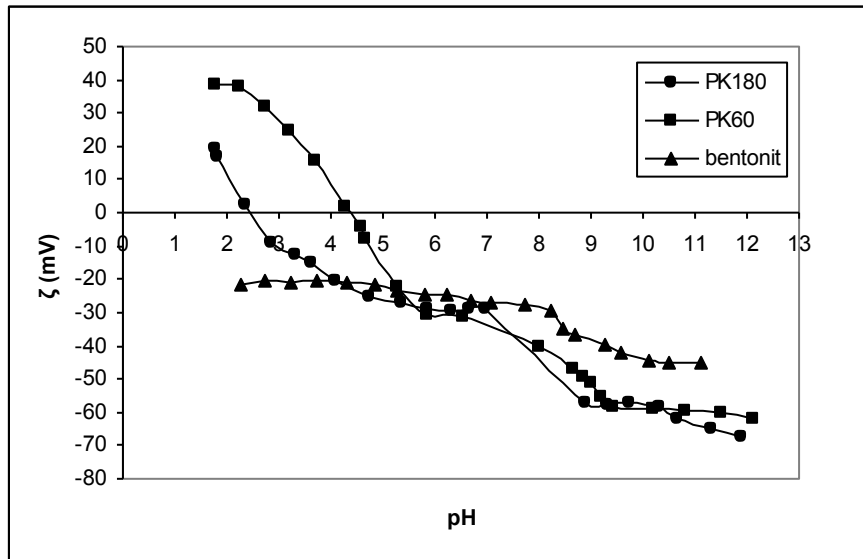
Viskozita měrných suspenzí byla měřena na rotačním viskozimetru RheoStress RS100 s viskozimetrickým senzorem válec – válec, který se skládá z válcové nádoby a válcového rotoru o průměru 40 mm. Přístroj pracuje na principu kontrolovaného napětí (tzv. controlled stress režim). U takto konstruovaných reometrů se nastaví kroutící moment na hřídeli motoru (smykové napětí) a měří se výsledná rychlost otáčení vřetene (smyková rychlost).

Zeta potenciál byl měřen na přístroji Zetasizer Nano ZS. Přístroje řady Zetasizer Nano měří elektroforetickou mobilitu částic, kterou s využitím vhodné teorie interpretují jako zeta potenciál. Elektroforetická pohyblivost se získá provedením elektroforézy vzorku a změřením rychlosti částic s použitím DLS (dynamic light scattering) technologie.

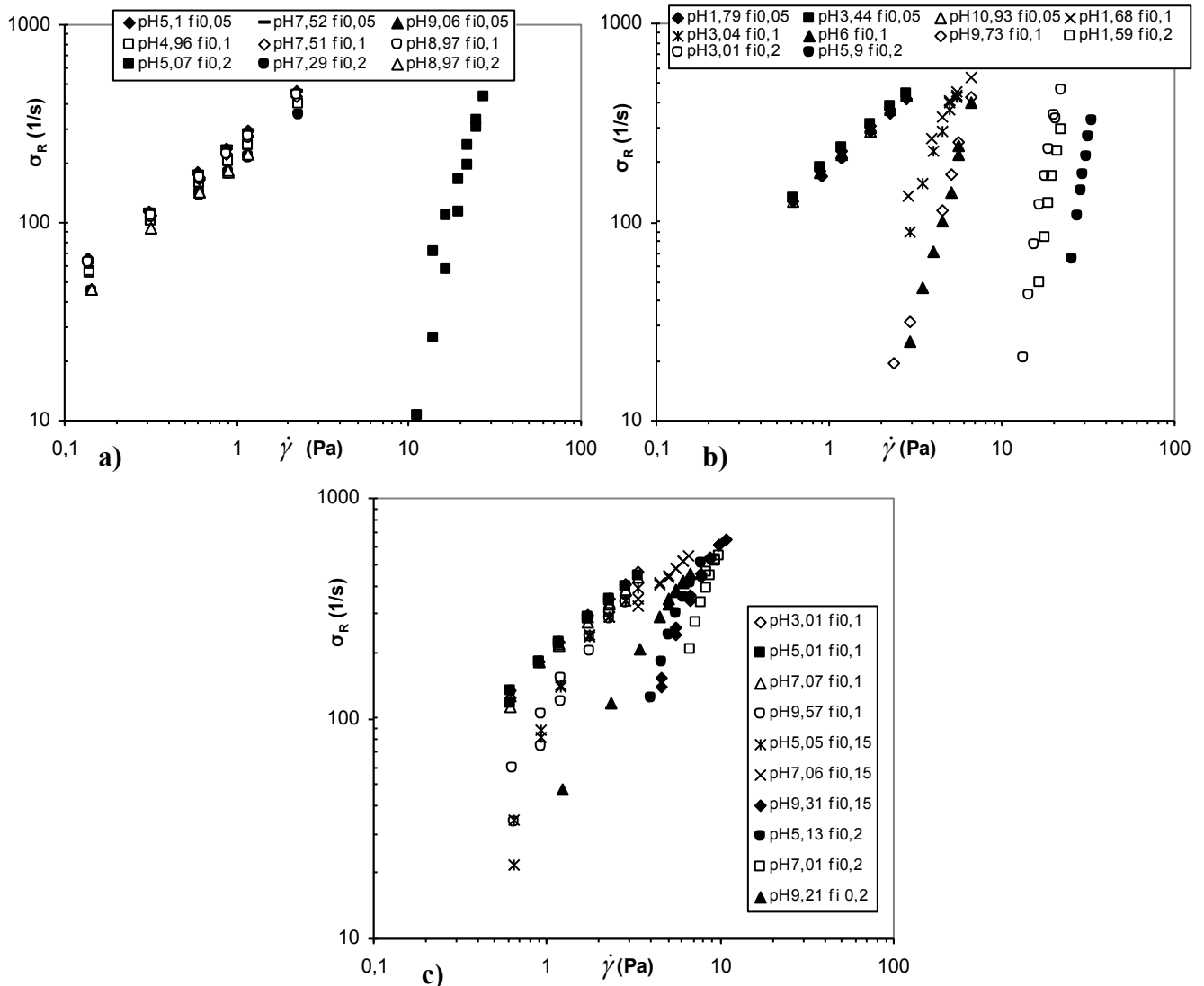
Výsledky a diskuse

Závislost zeta potenciálu měřených suspenzí na pH vidíme na Obrázku 1. V rozmezí hodnot zeta potenciálu -30 mV – 30 mV jsou obecně suspenze nestabilní. Nestabilita suspenzí je patrná v oblasti kyselého pH u suspenzí PK60, bentonitu a do jisté míry i u vzorku PK180, přičemž při pH přibližně 3 a nižším dochází ke stabilizaci suspenze. V oblasti zásaditého pH (u vzorku PK180 přibližně od pH 7, u vzorku PK60 přibližně od pH 6,5 a u bentonitu od pH asi 8) jsou hodnoty zeta potenciálu pod hranicí -30 mV, čili suspenze jsou stabilní. S nárůstem hodnoty pH klesá hodnota zeta potenciálu, přičemž pro vzorky PK60 a PK180 jsou přibližně stejné a konstantní od pH přibližně 9 a zeta potenciál v oblasti pH 9 a vyšší je asi -65 mV. V této oblasti jsou suspenze nejstabilnější. Pro suspenzi bentonitu nastává konstantní hodnota pH přibližně při pH 10, avšak tato hodnota zeta potenciálu (asi -45 mV) se více blíží oblasti nestabilní suspenze, než v případě předešlých dvou suspenzí. Dalším zajímavým ukazatelem, který je patrný z Obrázku 1., je izoelektrický bod (IEP) suspenzí. Je to hodnota pH, při které je suspenze nejméně stabilní. IEP suspenze PK180 je pH 2,45 a pro PK60 pH 4,33. Pro bentonit nebyl v oblasti měřeného pH IEP nalezen.

Nestabilita vzorků v oblasti kyselého pH se projevuje i na sedimentaci jednotlivých vzorků. Při sledování sedimentace všechny sledované suspenze v oblasti nízkého pH sedimentovaly rychleji, než suspenze s pH zásaditým.



Obrázek 1. Závislost zeta potenciálu na pH



Obrázek 2. Závislost smykové rychlosti na smykovém napětí pro vzorky a) PK180, b) PK60, c) bentonit.

Pozn.: označení „fi“ v legendě označuje objemovou koncentraci daného vzorku

Na Obrázku 2. jsou znázorněny tokové křivky měřených suspenzí s různou koncentrací pevné fáze a různým pH. U tokových křivek suspenze PK180 vidíme, že nejvyšší konzistenci má suspenze s objemovou koncentrací 20% a pH 5,07. Tomuto odpovídá i největší viskozita, avšak ze suspenzí s touto objemovou koncentrací tato suspenze nejrychleji sedimentuje. Nejnižší konzistenci, resp. viskozitu vykazují vzorky s objemovou koncentrací 5%, ale v porovnání s koncentrací 10% nejsou rozdíly příliš velké. Suspenze měřeného vzorku PK60 mají největší konzistenci opět při koncentraci 20%, ale při vyšším pH (pH 5,9), což je způsobené patrně tím, že pH vzorku, u kterého nebylo upravováno pH, je příliš nízké (pH 1,59) a přidáváním roztoku NaOH se stává suspenze vazčí. Na rozdíl od vzorku PK180 je u vzorku PK60 již zřejmější, že konzistence suspenzí s koncentrací 10% je větší, než konzistence suspenzí s koncentrací 5%, kde viskozita už nezávisí na hodnotě pH. U suspenzí bentonitu je konzistence jednotlivých suspenzí nejméně přehledná. Ale i přesto můžeme říci, že stejně jako u předchozích suspenzí největší viskozitu vykazují suspenze s největší objemovou koncentrací 20% a naopak nejnižší viskozita je u suspenzí s koncentrací 10%. Avšak u jednotlivých koncentrací nemůžeme z grafu zjistit, jak konzistenci ovlivňuje pH.

Závěr

Bylo zjištěno, že měřené suspenze v oblasti kyselého pH jsou nestabilní. S rostoucím pH do oblasti zásaditého se suspenze stávají stabilnější. Suspenze PK180 a PK60 jsou nejstabilnější okolo pH 9 a vyšším, kdy nedochází již k další výrazné změně zeta potenciálu. Suspenze bentonitu je nejstabilnější okolo pH 10 a vyšším, poté se zvyšováním pH zeta potenciál již téměř nemění. Izoelektrické body suspenzí byly nalezeny jen u vzorků PK180 resp. PK60 a jejich hodnota je pH 2,45 resp. pH 4,33.

Tokové křivky měřených suspenzí znázorňují, že obecně pro měřené suspenze platí, že největší konzistenci vykazují vzorky s nejvyšší hodnotou objemové koncentrace (20%) a kyselým pH. Se snižující se koncentrací konzistence suspenzí klesá. Suspenze s kyselým pH sice vykazují nejvyšší konzistence, ale platí pro ně, že nejrychleji sedimentují a hodnota zeta potenciálu poukazuje na to, že jsou nejméně stálé.

Poděkování

Děkuji Ing. Marku Večeřovi, Ph.D. za odborné vedení při zpracovávání této práce. Doc. Mgr. Romanu Maršálkovi, Ph.D. za možnost měření zeta potenciálu a odborné rady v této problematice. Tato práce byla financována z projektu SP 2012/17.

Literatura

- [1.] ARULANANDAM, S.; LI, D. *Determining Zeta Potential and Surface Conductance by Monitoring the Current in Electro-osmotic Flow*. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, č. 225, s. 421-428.
- [2.] SHAW, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. 306 s. ISBN 0 7506 1182 0.
- [3.] JACOBASCH, H.-J., et al. *Problems and results of zeta-potential measurements on fibers*. Colloid & Polymer Science, 1985, č. 263, s. 3-24.

Abstract

In this paper the stability and viscosity of suspensions has been studied. In this work was used samples of TiO₂ PK180, TiO₂ PK60 at concentrations in range of 5 – 20 vol.% and at different pH. The stability of suspensions was assessed on the basis of zeta potential measurement. The isoelectric points was determined. In this value of pH, the suspension is least stable. From the zeta potential measurement is clear that suspensions are unstable at range of acid pH and with increasing pH increases its stability. Viscosity of suspensions was measured on rheometer RheoStress RS100 with the equilibrium step – test of shear stress. The flow curves represent consistence of the suspensions. The highest consistence have suspensions with concentration of 20 vol.% and acid pH.