



O przewidywaniu hydrofobowej koagulacji w oparciu o rozszerzoną teorię DLVO

On the prediction of hydrophobic coagulation by the extended DLVO model

Jiří ŠKVARLA ¹⁾

¹⁾ Dr inż.; Technical University of Košice, Department of Mineralurgy and Environmental Technologies; Park Komenského 19, 043 84 Košice, Slovak Republic; tel./fax: 421-55-6022957, e-mail: Jiri.Skvarla@tuke.sk

RECENZENCI: dr. hab. Stanisława SANAK-RYDLEWSKA, prof. AGH; prof. dr hab. inż. Jan DRZYMAŁA

Streszczenie

Parshley i Israelachvili [Colloids Surfaces, 2, 169, 1981] zastosowali proste wyrażenie wykładnicze krótkiego zasięgu do przybliżonego opisu energii potencjalnej oddziaływań hydrofobowych pomiędzy dwoma płytkami miki. Mika użyta do badań była hydrofobizowana poprzez adsorpcję in situ kationowego surfaktanta. Wyeliminowali oni współczynnik przed wyrażeniem wykładniczym dzięki użyciu prostego równania Li i Neumanna [J. Colloid and Interface Sci., 137, 304 (1990)] pozwalającego na obliczanie napięcia międzyfazowego. Dla zweryfikowania modelu rozszerzonej teorii DLVO dla hydrofobowej koagulacji przeprowadzono serię eksperymentów z wodną zawiesiną drobnych ziaren syderytu, które stopniowo hydrofobizowano poprzez adsorpcję oleininau sodu przy dwóch siłach jonowych. Dodatkowo, wyznaczono eksperymentalnie takie parametry modelu jak potencjał dzeta oraz kąt zwilżania wodą. Uzyskano zadawalającą korelację ($R \approx 0.99$) pomiędzy napięciem elektrycznym na fotodiodzie, będącym względną eksperymentalną miarą stopnia koagulacji hydrofobowej, które rejestrowano po zadany czasie sedymentacji suspensji syderytu, oraz teoretycznie obliczonym maksimum całkowitej energii potencjalnej koagulacji. Przetestowano również dwa inne, dostępne w literaturze, wyrażenia na oddziaływania hydrofobowe dalekiego zasięgu, które wykazały słabą korelację z danymi eksperymentalnymi.

Summary

A single short-range exponential, obtained for two mica sheets hydrophobized by in situ adsorption of cationic surfactants [Pashley and Israelachvili, Colloids Surfaces, 2, 169 (1981)], was used to approximate the hydrophobic interaction potential energy. The prefactor of the exponential was estimated by using a simple equation of state for interfacial tensions [Li and Neumann, J. Colloid Interface Sci., 137, 304 (1990)]. To verify the simple extended DLVO model of hydrophobic coagulation, a series of experimental tests on a fine siderite suspension with particles gradually hydrophobized by adsorption of sodium oleate surfactant was performed at two ionic strengths. The model parameters (ζ potential and water contact angle) of the siderite particles were determined experimentally. A satisfactory ($R \approx 0.99$) correlation between the photodiode voltage, detected after a selected period of time of the siderite suspension sedimentation being an experimental measure of the extent of hydrophobic coagulation, and the theoretically calculated total potential energy maximum was obtained. Two other long-range exponential expressions of the hydrophobic interaction available in the literature were also tested, which provided a poor correlation with the presented experimental results.

1. Wprowadzenie

W ciągu ostatnich dziesięciu lat intensywnie badano koagulację bardzo drobnych ziaren wywołowaną hydrofobizacją. W dwóch artykułach Xu i Yoon (1, 2) zaprezentowali serię pomiarów koagulacji zawiesin drobnego węgla, który był uprzednio termicznie utleniany, oraz ziaren krzemionki, która była metylowana trimetylochlorosilanem w roztworach 10^{-3} M KCl. Stwierdzono, że względny stopień koagulacji E suspensji był niezgodny z teoretycznymi przewidywaniami opartymi o teorię DLVO, biorąc pod uwagę całkowitą potencjalną energię oddziaływań jako sumę sił przyciągających van der Waalsa i odpychających elektrostatycznych składników energii $V^T(h) = V^{dW}(h) + V^{el}(h)$. Dlatego, w odniesieniu do bezpośrednich pomiarów sił pomiędzy dwoma cylindrycznie zakrzywionymi płytkami miki hydrofobizowanej za pomocą kationowego surfaktanta (3)

1. Introduction

The hydrophobically-induced coagulation of ultrafine mineral particle dispersions has been studied intensively during the last decade. In two articles by Xu and Yoon (1, 2), a series of coagulation experiments on suspensions of thermally oxidized powdered coal and silica particles methylated by trimethylchlorosilane and dispersed in 10^{-3} M KCl solutions was presented. In these experiments, a relative coagulation efficiency E of the suspensions was found to be inconsistent with the theoretical predictions of the DLVO theory considering the total interaction potential energy as a sum of the attractive van der Waals and repulsive electrostatic component, $V^T(h) = V^{dW}(h) + V^{el}(h)$. Therefore, referring to the direct force measurements between two cylindrically curved mica sheets hydrophobized by cationic surfactants (3) and methylated quartz

i metylowanego kwarcu (4), teoria DLVO została rozszerzona przez uwzględnienie oddziaływań hydrofobowych, tj. potencjalnej energii hydrofobowych oddziaływań pomiędzy dwoma kulami o promieniu a jako funkcji ich oddalenia h wyrażonej za pomocą jednoczłonowego równania wykładniczego typu dalekiego zasięgu:

$$V^H(h) = -\frac{aC\lambda}{2} \exp(-h/\lambda) \quad [1]$$

w którym C jest stałą oddziaływań hydrofobowych a $\lambda = 10,3$ nm stałą zwaną długością zaniku oddziaływań. Na przykład wyliczono, że stała C wynosi $1,896$ mJ/m² dla hydrofobowej krzemionki posiadającej kąt zwilżania $\theta_w = 92,6^\circ$. Wyrażając C jako funkcję W_a^{nd} , czyli niedyspersyjnego składnika pracy adhezji wody na metylowanej powierzchni krzemionki, co dobrze koreluje z ciepłem zastąpienia heptanu wodą, oraz stosując dopasowanie krzywej w oparciu o regresję nieliniową, równanie [1] zostało rozszerzone do:

$$V^H(h) = -\frac{a}{2} \cdot \frac{1.95 \times 10^{-11}}{1 + \exp[0.49(W_a^{nd} - 34.8)]} \exp(-h/10.3) \quad [2]$$

W równaniu [2] h jest podane w nm podczas gdy W_a^{nd} w mJ/m². Biorąc pod uwagę całkowitą energię adhezji W_a zamiast jej składnika W_a^{nd} , można otrzymać równanie analogiczne do zależności [2] opierając się na danych Xu i Yoon i wtedy wartość $R^2 = 0.999$:

$$V^H(h) = -\frac{1.91 \times 10^{-11} a}{2} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \exp[0.464(92.6 - W_a)]} \right\} \exp(-h/10.3) \quad [3]$$

Song i Lu (5) badali hydrofobową koagulację drobnych ziaren hematytu, syderytu i rodochrozytu hydrofobizowanych przez adsorpcję oleianu sodu (NaOl). W ich modelu rozszerzonej teorii DLVO energia potencjalna oddziaływań hydrofobowych pomiędzy kulami została wyrażona za pomocą równania wykładniczego dalekiego zasięgu nawiązując do bezpośrednich pomiarów sił opisanych w pracach (4) i (6):

$$V^H(h) = -2.51 \times 10^{-3} a k_1 \lambda \exp(-h/\lambda) \quad [4]$$

z współczynnikiem niecałkowitej hydrofobizacji powierzchni ziaren k_1 będącym wykładniczą funkcją kąta zwilżania wodą θ_w :

$$k_1 = \frac{\exp(\theta_w/100) - 1}{e - 1} \quad [5]$$

gdzie $\lambda = k_1(12.2 \pm 1.0)$ nm. Jeżeli $\theta_w = 100^\circ$ wtedy $k_1 = 1$, a dla $\theta_w = 0^\circ$ $k_1 = 0$. Należy zauważyć, że

filaments (4), the DLVO theory was extended by introducing the hydrophobic interaction component. The hydrophobic interaction potential energy between two spheres of radius a as a function of their separation distance h was expressed using a single long-range exponential:

in which C is the hydrophobic interaction parameter and $\lambda = 10.3$ nm is the decay length. For example, the value of C was calculated to be 1.896 mJ/m² for the most hydrophobic silica, characterized by the water contact angle $\theta_w = 92.6^\circ$. Expressing C as a function of W_a^{nd} , the non-dispersion component of the work of adhesion of water on the methylated silica particles' surface, well correlating with the heat of heptane displacement by water, and by applying a nonlinear regression curve fitting procedure, Eq. [1] was extended to:

In Eq.[2], h is in nm and W_a^{nd} in mJ/m². Considering the total work of adhesion W_a instead of its component W_a^{nd} , a formulae analogous to Eq. [2] can be obtained from the Xu and Yoon's data ($R^2 = 0.999$):

Song and Lu (5) investigated hydrophobic coagulation of fine hematite, siderite, and rhodochrosite particles hydrophobized by adsorption of sodium oleate (NaOl). In their extended DLVO model, the hydrophobic interaction potential energy between spheres was expressed by the long-range exponential term resulting from the direct force measurements presented in (4) and (6)]:

with a coefficient of incomplete surface hydrophobicity of the particles k_1 being an exponential function of the water contact angle θ_w :

and $\lambda = k_1(12.2 \pm 1.0)$ nm. If $\theta_w = 100^\circ$ then $k_1 = 1$, and for $\theta_w = 0^\circ$ $k_1 = 0$. Note that, unlike Eq. [1] or

w przeciwieństwie do równań [1] i [2], zarówno przedwykładniczy współczynnik jak i długość zaniku oddziaływań w równaniu [4] zmieniają się z θ_w poprzez k_1 .

Ponadto zaproponowano zapis energii hydrofobowej asocjacji łańcuchów węglowodorowych jako:

$$V^{HI}(h) = \pi c s \phi \frac{a^2 \sigma n_0}{(a+\delta)^3 - a^3} \left(\delta - \frac{h}{2}\right) (6a + h + 4\delta) \quad [6]$$

w którym $\phi = 1,08$ kT jest standardową energią swobodną przypadającą na jedną grupę $-\text{CH}_2-$ podczas asocjacji, $c \approx 1$ jest współczynnikiem przedasocjacji, $s = 0,5$ jest stopniem asocjacji, n_0 jest liczba atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym, δ grubością zaadsorbowanej warstwy, a σ jest średnią gęstością dystrybucji zaadsorbowanych molekuł surfaktanta ($\pi c s \phi = -6,97 \times 10^{-21}$).

Trzeci wzór, uwzględniający oddziaływania hydrofobowe został zaproponowany w pracy (7), oparto o termodynamikę powierzchni. Także i w tym przypadku użyto funkcji wykładniczej. Jednakże, w przeciwieństwie do poprzednich podejść, przyjęto, że zasięg zaniku oddziaływań λ wynosi tylko 1 nm:

$$V^H(h) = -2\pi a \gamma_{sw} \lambda \exp[(h_c - h)/\lambda] \quad [7]$$

gdzie γ_{sw} , jako czynnik przedwykładniczy, jest energią międzyfazową na granicy faz ciało stałe-ciecz wyrażoną w J/m² oraz h_c , wynoszące około 0,2 nm, jest odległością pomiędzy kulami w kontakcie. Im większa jest hydrofobowość kul w wodzie, tym większa jest dodatnia wartość γ_{sw} oraz bardziej dodatnie jest wzajemne hydrofobowe oddziaływanie pomiędzy kulami.

Równanie [7] zostało przetestowane eksperymentalnie przez pomiar stabilności emulsji *n*-dekanu w obecności soli nieorganicznych, takich jak: NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, oraz $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a także surfaktanta dodecylowego siarczanu sodu (SDS) jako czynnika ochronnego/koagulującego (8). Analiza DLVO procesu koagulacji kropeł *n*-dekanu i następująca po tym koalescencja bez dodatku SDS dała złożoną stałą Hamakera w zakresie od 3,4 do $6,9 \times 10^{-20}$ J, która jest o rząd wielkości większa niż obliczona na bazie teorii Lifshitz'a i wynosi $5,5 \times 10^{-21}$ J. Jednakże kiedy weźmie się pod uwagę w obliczeniach hydrofobowe przyciąganie pomiędzy kroplami oleju, wykorzystując równanie [7] z γ_{sw} dla granicy fazowej *n*-dekan/woda wynoszącego około 11 mJ/m², co odpowiada wartości $C = 140$ mN/m, uzyskano łatwiejszą do akceptacji stałą Hamakera.

Zhou i współautorzy (9) charakteryzowali wzrost agregatów krzemionki, w zależności od czasu, poprzez pomiar ich średniego rozmiaru hydrodynamicznego za pomocą skorelowanej spektroskopii

[2], both the preexponential factor as well as the decay length in Eq. [4] vary with θ_w through k_1 .

The hydrophobic chain association interaction was proposed as:

in which $\phi = 1.08$ kT is the standard free energy change per one $-\text{CH}_2-$ group during association, c (≈ 1) coefficient of preassociation, s ($= 0.5$) grade of association, n_0 carbon number in the hydrocarbon chain, δ thickness of the adsorbed layer, and σ average surface distribution density of adsorbed surfactant molecules ($\pi c s \phi = -6.97 \times 10^{-21}$).

A third formula for expressing the hydrophobic interaction component was proposed in (7) and was based on the surface thermodynamics. Also in this case, an exponential was used. However, contrary to the above approaches, a short range extension was considered with a constant decay length λ of only 1 nm:

where γ_{sw} as a preexponential factor is the solid/water interfacial energy in J/m² and h_c (≈ 0.2 nm) is the contact separation distance of the spheres. The larger the hydrophobicity of the spheres, the higher value of γ_{sw} , and the more attractive is the mutual hydrophobic interaction between the spheres.

Eq. [7] was experimentally tested by measuring the stability of *n*-decane-in-water emulsion under the influence of inorganic salts [NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{La}(\text{NO}_3)_3$] in the presence of sodium dodecylsulfate (SDS) surfactant as a coagulation/protection agent (8). The DLVO analysis of the coagulation process of the *n*-decane droplets, followed by their coalescence, in the absence of SDS yielded the complex Hamaker constant ranging from 3.4 to 6.9×10^{-20} J, which is one order of magnitude larger than that calculated on the basis of Lifshitz theory (5.5×10^{-21} J). However, when the hydrophobic attraction between the oil droplets was included in the calculation based on Eq. [7] with γ_{sw} of the *n*-decane/water interface equal to about 11 mJ/m² and corresponding to $C = 140$ mN/m, more acceptable values of the Hamaker constant were obtained.

Zhou et al. (9) characterized the time-dependent growth of hydrophobic silica aggregates by measuring their average hydrodynamic radius by photon correlation spectroscopy at a constant pH (9.2) and ionic strength (10^{-2} M) in the presence of tetradecylpyridinium (TPB). The short-range

fotonu przy stałej wartości pH wynoszącej 9,2 i sile jonowej 10^{-2} M w obecności tertradecylopyridyny (TPB). Użyto funkcji wykładniczej o krótkim zasięgu [7] posiadającej stały współczynnik przedwykładniczy wynoszący $C = 21$ mN/m, aby móc wyjaśnić niespodziewaną kinetykę koagulacji, chociaż stężenie TPB oraz, co się z tym wiąże, hydrofobowość ziaren krzemionki zmieniały się.

Ostatnio Leong i współautorzy (10) oszacowali wpływ długości łańcucha alkilowego i stężenia kwasu karboksylowego oraz surfaktanta na bazie aminy na zależność naprężenie–pH dla skoncentrowanej zawiesiny polidispersyjnego ZrO_2 . Autorzy Ci próbowali powiązać przyłożone naprężenia z równaniem [7]. Spodziewano się, że koagulacja i odpowiadające naprężenie są powodowane wyłącznie przez przyciągające siły hydrofobowe pomiędzy kontaktującymi się zaadsorbowanymi warstwami surfaktanta, gdyż bariera elektrostatyczna była zniwelowana. Jednakże, korelacja z równaniem [7] nie była za dobra, ponieważ γ_{sw} , bezpośrednio związane z hydrofobowością cząstek ZrO_2 , nie była określona eksperymentalnie.

2. Model i eksperymenty

Istnieją przynajmniej trzy wyrażenia wykładnicze na energię potencjalną oddziaływań hydrofobowych, które różnią się nie tylko współczynnikiem przedwykładniczym, ale także długością zaniku oddziaływań, co odzwierciedla fakt, że wykryto hydrofobowe siły różnego zasięgu i ich wartości między makroskopowymi powierzchniami hydrofobowymi. Stąd należy spodziewać się, że istnieje kilka mechanizmów oddziaływań, które zależą od układu (11). Wygląda na to, że żadne z praw dotyczących oddziaływujących sił nie zostało przekonywująco udowodnione eksperymentalnie nawet dla dobrze zdefiniowanych układów koloidalnych. Problemem jest to, że potrzebne parametry są zwykle obliczane stosując teoretyczne procedury i podejścia opierając się na specyficznych właściwościach procesu koagulacji, które mają być modelowane, jak na przykład próg koagulacji. Czasami parametry są po prostu wzięte z bezpośredniego pomiaru sił.

Ostatnio stwierdzono, że przyciągające siły hydrofobowe dalekiego zasięgu są powodowane przez mostkujące działanie trwałych, mniejszych od mikrona, pęcherzyków lub pustek gazowych (12–21). Powód powstawania pęcherzyków i ich stabilność lub rozpyływanie się nie są jeszcze dobrze poznane, chociaż wykazano, że chemiczna i topograficzna heterogeniczność powierzchni grają rolę podczas ich przejścia z powietrza do wody. Zachodzi to zwłaszcza w przypadku powierzchni hydrofobizowanej przez silanowanie lub metodą Langmuira-Blodgetta. Uwężenie samej wody międzypowierzchniowej

exponential of Eq. [7] with a constant preexponential factor corresponding to $C = 21$ mN/m was used to account for the unexpected coagulation kinetics, although the concentration of TPB, and so the surface hydrophobicity of silica particles, varied.

More recently, Leong et al. (10) evaluated the effects of the alkyl chain length and concentration of carboxyl acid and amine-based surfactants on the yield stress–pH dependence of a concentrated polydisperse suspension of ZrO_2 . The authors tried to relate the yield stress data with Eq. [7]. It was expected that the coagulation and corresponding yield stress are caused exclusively by the attractive hydrophobic force between contacted adsorbed surfactant layers because the electrostatic barrier was suppressed. However, the correlation with Eq. [7] was apparently not successful since γ_{sw} , intimately connected with the hydrophobicity of the ZrO_2 particles, was not experimentally estimated.

Model and Experiment

There are at least three exponential expressions of the hydrophobic interaction potential energy differing not only in the preexponential factor but also in the decay length, reflecting the fact that hydrophobic forces of various range and magnitude have been detected between macroscopic hydrophobic surfaces. Hence, several mechanisms are expected to be involved depending on the particular situation (11). Seemingly, any of the force laws has not been proven convincingly by experiments even on well-defined colloidal systems. The problem is that the required parameters are usually calculated using a theoretical procedure and leaning on a specific feature of the coagulation process to be modelled, for instance on the coagulation threshold. Or, the parameters are simply taken from the direct force measurements.

It has been recently found that the long-range hydrophobic attraction is caused by the bridging of long-life submicron bubbles or cavities on macroscopic hydrophobic surfaces prior to their contact on approach or after separation (12–21). The origin of the bubbles and their stability or spreading is not well understood although the detailed structure of the surfaces (chemical and topographical surface heterogeneities) were shown to play a role during their passage from air to water. This is especially true for the case of surfaces hydrophobized by silanation or the Langmuir-Blodgett procedure. The inter-surface water confinement itself was also invoked as a possible justification. Finally, the

było także rozważane jako możliwe wytłumaczenie tego zjawiska. W końcu hydrofobowa powierzchnia może promować adsorpcję gazu rozpuszczonego w wodzie i rzeczywiście zauważono, że odgazowanie wpływa na hydrofobowe siły dalekiego zasięgu. To, że rozpuszczony gaz i odgazowanie mają znaczący wpływ na stabilność emulsji i polimeryzację, jak również na stabilność zawiesin, pokazano w pracach (22) i (23). Zatem wyrażenia na oddziaływania hydrofobowe dalekiego zasięgu podane w równaniach [2] i [4] powinny sprawdzać się dla zawiesin koloidalnych i zawiesin drobnych ziaren.

Z drugiej strony równanie [7] reprezentuje tylko to, co może wykryć przyrząd do pomiaru sił powierzchniowych (SFA- Surface Force Apparatus), aż do momentu kontaktu pomiędzy gładkimi powierzchniami miki zhydrofobizowanej poprzez *in situ* adsorpcję bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (4, 6, 24), octanu diheksadecyloдимetyloamoniowego (25) lub chlorku dodecyloamoniowego (26) z roztworu wodnego. Można spekulować, że powietrze nie jest uwięzione na homogenicznie hydrofobowych monowarstwach, gdyż powierzchnia miki jest początkowo zwilżona wodą (27). Jednakże wykładnicze wyrażenie krótkiego zasięgu dla prawdziwie hydrofobowego przyciągania (równanie [7]) nie zostało zweryfikowane eksperymentalnie dla zawiesin z cząstkami, których hydrofobowość została spowodowana adsorpcją surfaktanta. Dlatego, w wyniku inspiracji praktycznym znaczeniem rzeczywistych polidispersyjnych zawiesin, podjęto próbę sprawdzenia stosowalności równania 7 wraz z dwoma wykładniczymi wyrażeniami dalekiego zasięgu, tj. równaniami 2 i 4, aby przewidzieć skuteczność koagulacji drobnych, oryginalnie hydrofilnych ziaren mineralnych, w różnym stopniu hydrofobizowanymi molekułami surfaktanta adsorbowanego z roztworu. Badano zawiesinę ziaren drobnego syderytu poniżej 5 μm o zagęszczeniu 10 g/l, hydrofobizowanego oleinianem sodu bez i w obecności 10^{-2} M inertelego elektrolitu KCl. Jako względną miarę stopnia koagulacji hydrofobowej polidispersyjnej zawiesiny mineralnej przyjęto transmitancję, wyrażoną jako napięcie na czujniku fotodiody po ustalonym czasie mieszania i sedimentacji wynoszącym 7 min. Maksimum całkowitej potencjalnej energii oddziaływań $VT(h)_{\text{max}}$ zostało przyjęte jako teoretyczna miara postępu procesu koagulacji.

W naszym rozszerzonym modelu hydrofobowej koagulacji, przyjmuje się, że całkowita potencjalna energia, jako funkcja odległości pomiędzy dwoma kulami, jest addytywną sumą składników van der Waalsa $V^{\text{vdW}}(h)$, elektrostatycznych $V^{\text{El}}(h)$ i hydrofobowych $V^{\text{H}}(h)$:

hydrophobic surfaces may promote adsorption of gas dissolved in water and degassing. This was really seen to influence their long-range hydrophobic force. That the degassing of the dissolved gas has a significant effect on the emulsion stability and polymerization as well as on the suspension stability was demonstrated in (22,23). Thus, the long-range expressions of hydrophobic interaction (Eq. [2] and [4]) would be justified to hold in colloidal and fine particle dispersions. On the other hand, Eq. [7] represents just what the Surface Force Apparatus (SFA) measurements detected (down to the contact) between smooth mica surfaces rendered hydrophobic by the *in situ* adsorption of hexadecyltrimethyl-ammonium bromide (4, 6, 24), dihexadecyldimethylammonium acetate (25), or dodecylammonium chloride (26) from aqueous solutions. It can be speculated that no air is trapped at these homogeneous hydrophobic monolayers as the bare mica surfaces are initially wetted by water (27). However, the short-range exponential expression of the „genuine“ hydrophobic attraction (Eq. [7]) has not been verified experimentally for dispersions with the particles' hydrophobicity imparted by the adsorption of surfactants. That is why, being stimulated by the practical interest in real polydisperse suspensions, we tried to test the applicability of Eq. [7], along with the two long-range exponentials given in Eq. [2] and [4], to predict the coagulation efficiency of fine, initially hydrophilic, mineral particles hydrophobized to a various degree by surfactant molecules adsorbed from the solution. A natural suspension of fine siderite particles ($-5 \mu\text{m}$, 10 g/l) hydrophobized by sodium oleate (NaOl) was investigated in the absence and presence of 10^{-2} M of KCl as an indifferent electrolyte. The transmittance, reflected by the voltage from a photodiode sensor after a chosen period of mixing and sedimentation equal to 7 minutes was adopted as a relative measure of the hydrophobic coagulation extent of the polydisperse mineral suspension. The total potential interaction energy maximum $VT(h)_{\text{max}}$ was considered as a theoretical measure of the coagulation process.

In our extended DLVO model of hydrophobic coagulation, the total interaction potential energy-vs-separation $V(h)$ between two spheres is considered to be an additive sum of the van der Waals $V^{\text{vdW}}(h)$, electrostatic $V^{\text{El}}(h)$, and the hydrophobic component $V^{\text{H}}(h)$:

$$V^{\text{T}}(h) = V^{\text{vdW}}(h) + V^{\text{El}}(h) + V^{\text{H}}(h) \quad [8]$$

Dla potencjalnej energii oddziaływań van der Waalsa, która jednakże nie jest bardzo ważna w oddziaływaniach pomiędzy silnie hydrofobowymi powierzchniami, wykorzystano półempiryczne równanie wyprowadzone przez Gregory'ego:

$$V^{dW}(h) = -(A_0 a / 12h) \{1 - (k^* h / \lambda^*) \ln[1 + (\lambda^* / k^* h)]\} \quad [9]$$

w którym A_0 jest całkowitą stałą Hamakera układu, $\lambda^* = 10^{-7}$ m oraz $k^* = 5,32$ są stałymi empirycznymi. Pierwszy człon równania wyraża hamakerowskie (dyspersyjne) oddziaływania dla dwóch kul w tzw. nie opóźnionym zakresie ($h < 10$ nm), a drugi człon jest poprawką na opóźnienie dla dużych odległości.

Energia potencjalna oddziaływań elektrostatycznych jest wyrażona przez liniową aproksymację równania Poissona-Boltzmanna w postaci (29, 30):

$$V^{El}(h) = 2 \pi \varepsilon a \varphi_s^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) \quad [10]$$

w którym φ_s jest potencjałem Sterna (można też użyć potencjału ζ), κ jest odwrotnością tzw. promienia Debye'a, ε jest stała dielektryczną wody. Wyrażenie to jest prawdziwe dla niskich potencjałów ($\varphi_s < 50$ mV), wysokich sił jonowych i/lub dużych ziaren ($\kappa a > 10$). Potencjał dzeta ziaren syderytu w obecności NaOl i KCl mierzono za pomocą dzetametru Zeta-Plus firmy Brookhaven Instruments Corp. wykorzystującego technikę laserową i dopplerowskie rozpraszanie światła (ELS). Dla przeliczenia elektroforetycznej ruchliwości na potencjał ζ użyto równania Smoluchowskiego. Błąd standardowy dla potencjału dzeta był zwykle mniejszy niż 1 mV i 3 mV, odpowiednio przy 0 i 10^{-2} M KCl. Jednocześnie mierzono pH, a także nie podane w tej pracy, przewodnictwo elektryczne zawiesiny.

Energia potencjalna oddziaływań hydrofobowych była obliczona w oparciu o równanie [7]. W równaniu tym γ_{sw} obliczono na podstawie kąta zwilżania wodą stosując tzw. równanie stanu Neumanna dla napięcia międzyfazowego połączonego z równaniem Younga (31, 32):

$$\cos \theta_w = -1 + 2 \sqrt{\gamma_{sw} / \gamma_w} e^{-\beta(\gamma_w - \gamma_{sw})^2} \quad [11]$$

gdzie $\beta = 0,0001247$ mJ/m². Określono też kąt zwilżania kroplami wody umieszczonymi na powierzchni dysku otrzymanego przez prasowanie, pod odpowiednim naciskiem, ziaren syderytu. Przed prasowaniem zawiesina była traktowana roztworem NaOl i/lub KCl stosując takie same warunki, jak w analizie sedymentacyjnej. Następnie ziarna były filtrowane i osuszane. Zaobserwowano, że kąt zwilżania nie zmieniał się w czasie, przynajmniej dla silnie

For the van der Waals interaction potential energy, which is however not of crucial importance in the interaction between strongly hydrophobic surfaces, the semiempirical expression derived by Gregory (28) is used:

in which A_0 is the overall Hamaker constant of the system, and $\lambda^* = 10^{-7}$ m and $k^* = 5.32$ are empirical constants. The first term of the expression represents the Hamaker dispersion interaction potential for two spheres in the so-called nonretarded limit ($h < 10$ nm) and the second term is a retardation correction for larger separations.

The electrostatic interaction potential energy is expressed by the linear approximation of the Poisson-Boltzmann equation in the form (29, 30):

in which φ_s is the Stern or ζ potential, κ reciprocal Debye length, and ε dielectric constant of water. This expression is valid for low potentials ($\varphi_s < 50$ mV), high ionic strength and/or large particles ($\kappa a > 10$). The z potential of siderite particles in the presence of NaOl and KCl was measured with the Zeta-Plus apparatus (Brookhaven Instruments Corp.), utilizing the laser-Doppler electrophoretic light scattering (ELS) technique. To convert the electrophoretic mobility to the ζ potential, the Smoluchowski formulae was used. The standard error of the zeta potential was characteristically up to 1 mV and 3 mV at 0 and 10^{-2} M KCl, respectively. Simultaneously, the pH and electric conductance of the suspensions were measured (not shown here).

The hydrophobic interaction potential energy can be calculated from Eq. [7]. In this equation, γ_{sw} is calculated from the water contact angle of the spheres using the Neumann equation of state for interfacial tensions combined with the Young equation (31, 32):

where $\beta = 0.0001247$ mJ/m². The contact angle of water droplets, positioned on the surface of a disc formed by pressing under a suitable load dry siderite particles, was determined. Prior to compacting, the suspension was prepared and treated with NaOl and/or KCl under the same conditions as in the sedimentation analysis. Subsequently, the particles were filtered off and dried. It was observed that the water contact angle did not varied with time, at least

hydrofobowych ziaren syderytu. Wartości trzech niezależnych pomiarów kąta zwilżania były uśrednione.

3. Wyniki i dyskusja

W tabeli 1 podsumowano eksperymentalnie wyznaczone parametry modelu użyte w obliczeniach całkowitej energii potencjalnej oddziaływań $V^T(h)$ pomiędzy dwoma hipotetycznymi kulami syderytu oparte o równania [7–11]. Podano również maksimum $V^T(h)_{\max}$ razem z odpowiadającym jej napięciem na fotodiodzie odczytanym po 7 minutach sedimentacji zawiesiny syderytu, przy czterech stężeniach NaOl oraz dwu stężeniach KCl. Jak widać z tabeli 1 ziarna syderytu, przy stężeniu NaOl powyżej około 2×10^{-4} M, są coraz bardziej hydrofobowe, co udokumentowane jest pomiarami θ_w , a co prowadzi do wzrastającej wartości γ_{sw} .

for the strongly hydrophobic siderite particles. Three values of independent determinations of the contact angle were averaged.

3. Results and Discussion

Table 1 summarizes the experimentally determined model parameters used in the calculation of the total interaction potential energy $V^T(h)$ between two hypothetical siderite spheres (Eqs. [7–11]) and its maximum $V^T(h)_{\max}$ together with the corresponding photodiode voltage recorded after 7 minutes of sedimentation of the siderite suspensions at four NaOl and two KCl concentrations. From Table 1 one can see that the siderite particles are progressively hydrophobic, as documented by θ_w , at the NaOl concentrations c_{NaOl} above ca. 2×10^{-4} M, leading to the increasing value of γ_{sw} .

Tablica 1

Parametry modelu, maksymalna całkowita energia potencjalna pomiędzy dwoma kulami syderytu, i odczyt napięcia na fotodiodzie po 7 minutach sedimentacji zawiesiny syderytu przy czterech początkowych stężeniach NaOl i dwu stężeniach KCl

Table 1

Model parameters, total interaction potential energy maximum between two siderite spheres, and the photodiode voltage recorded after a 7 minute period of sedimentation of the siderite suspensions at four initial NaOl and two KCl concentrations.

	1	2	3	4	5	6	7	8
c_{NaOl}	θ_w	γ_{sw}	ϕ_s		$V^T(h)_{\max} / kT$		photodiode voltage napięcie na fotodiodzie	
$(\times 10^{-4} \text{ M})$	(degrees) (stopnie)	$(\text{mJ} \times \text{m}^{-2})$	(mV)		(–)		(mV)	
			10^{-2} M KCl	distilled water woda destylowana	10^{-2} M KCl	distilled water woda destylowana	10^{-2} M KCl	distilled water woda destylowana
2	67	13.9	–42	–21.5	34.3	48.3	104	79
3	100	35.8	–44	–21.9	24.9	48.8	110	78
4	109	42.0	–47	–23	28.9	53.7	108	76
5	114	45.1	–48	–24	29.8	59.0	104	69

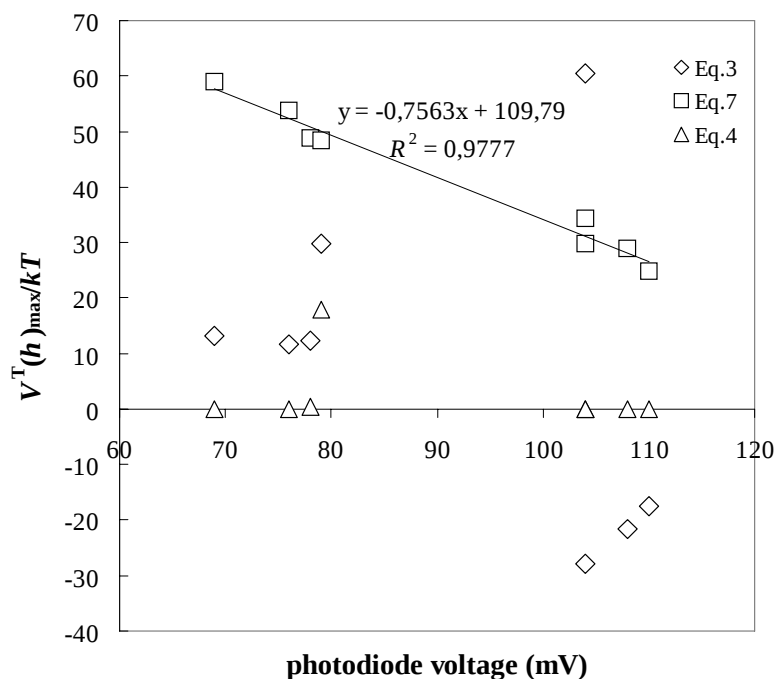
$$a = 2 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$A_0 = 10^{-20} \text{ J}$$

$$\kappa = 3.27 \times 10^8 \text{ m}^{-1} (10^{-2} \text{ M KCl}) \text{ and } 4.62 \times 10^7 \text{ m}^{-1} (\text{distilled water})$$

Jednocześnie ujemna wartość potencjału powierzchniowego wzrasta. Ciekawe, że bezwzględne wartości potencjału przy 10^{-2} M KCl są w przybliżeniu dwukrotnie wyższe niż w wodzie destylowanej. Jednakże mechanizm adsorpcji jest bardzo skomplikowany i nie będzie tutaj dyskutowany. Najważniejsze, że kwadraciki na rysunku 1 pokazują proporcjonalną zależność pomiędzy teoretycznymi wartościami $V^T(h)_{\max}$ i eksperymentalnie zmierzonym napięciem na czujniku fotodiody.

Simultaneously, the negative surface potential increases. Interestingly, the absolute values at 10^{-2} M KCl are roughly twice the values in distilled water. However, the mechanism of adsorption is quite complicated and will not be discussed here. Most importantly, Fig.1 (squares) shows a proportional relation between the theoretical values of $V^T(h)_{\max}$ and experimentally measured voltages from the photodiode sensor.



Rys. 1

Zależność pomiędzy $V^T(h)_{\max} / kT$ od napięcia na czujniku fotodiody po 7 minutach sedymentacji ziaren syderytu.

□ (równanie [7]), ◇ (równanie [3]), △ (równanie [4])

Fig. 1

A relation between $V^T(h)_{\max} / kT$ and the voltage from the photodiode sensor after a 7 minutes period of sedimentation of siderite particles.

□ (Eq.[7]), ◇ (Eq.[3]), △ (Eq.[4])

Na rysunku widoczne są dwa poczwórne zestawy punktów odpowiadające dwóm badanym siłom jonowym. Wszystkie leżą dookoła linii o ujemnym nachyleniu. Wyniki te są w jakościowej zgodności ze spodziewanym trendem, tzn. że im wyższe są wartości $V^T(h)_{\max}$ tym niższy jest stopień hydrofobowej koagulacji, czyli że niższa jest optyczna przepuszczalność lub napięcie na fotodiodzie. Zależności wynikające z danych można scharakteryzować poprzez równanie liniowej regresji posiadające współczynnik korelacji $R = 0,988$ (patrz także rys.1). Na rys.1 można również zauważyć, że nie ma wyraźnej korelacji pomiędzy napięciem na fotodiodzie oraz $V^T(h)_{\max}$ obliczonej przez zamianę równania [7] równaniem [3] lub [4] (romby i trójkąty). Testowano również równanie [3] zamiast oryginalnego równania [2], ponieważ W_a można obliczyć tylko w oparciu o eksperymentalnie zmierzone wartości θ_w . Oczywiście przewidywalność tych dwóch równań jest znacznie gorsza. Należy jednak zauważyć, że powody niezgodności danych wyliczonych z eksperymentalnymi są różne. Równania [2] i [3] przewidują prawie stałe przyciąganie hydrofobowe dla powierzchni posiadających kąt zwilżania θ_w powyżej 80° , dostarczając zanedbywalnych wartości $V^T(h)_{\max}$ bez względu na zmienność odpychania elektrostatycznego.

Two quadruples of data points can be seen, pertaining to two ionic strengths under study. They all lie around a line with a negative slope. This is in a qualitative agreement with the expected trend, i.e. the higher $V^T(h)_{\max}$, the lower is the optical transmittance or photodiode voltage, and thus, the degree of hydrophobic coagulation. The dependence of the data sets can be characterized by a linear regression equation with the correlation coefficient $R = 0.988$ (see also Fig.1). It can also be seen from Fig.1 that there is no distinctive correlation between the photodiode voltage and $V^T(h)_{\max}$ calculated by replacing Eq.[7] with Eq.[3] or Eq.[4] (rhombs and triangles). (Eq.[3] was tested instead of the original Eq.[2] since W_a was only calculable from the experimentally measured θ_w . Apparently, the predictability of the two equations is much worse. It should be mentioned however, that the reasons of the inadequacy with the presented experiments are different. First, Eq.[2] or Eq.[3] predict almost a constant hydrophobic attraction for surfaces with θ_w above 80° . That is so because only moderately hydrophobic surfaces were analysed in (1, 2). Second, Eq.[4] is inapplicable as it provides too strong hydrophobic attractions for hydrophobic surfaces with $\theta_w > 80^\circ$, giving negligible values of $V^T(h)_{\max}$, irrespective of the variation in the electrostatic repulsion.

4. Podsumowanie

Otrzymano bliską korelację pomiędzy teoretycznymi wartościami przewidywanymi rozszerzoną teorią DLVO, pomimo niepewności co do parametrów modelu, oraz precyzyjnymi prostymi pomiarami koagulacji hydrofobowej. Korelację uzyskano wykorzystując napięcie międzyfazowe ziarno/woda jako współczynnik hydrofobowych oddziaływań krótkiego zasięgu, które ulegały wygaszaniu w sposób wykładniczy. Dlatego kwantyfikacja oddziaływań hydrofobowych poprzez napięcie międzyfazowe wydaje się być użyteczna dla opisu koagulacji hydrofobowej nawet dla polidispersyjnych zawiesin mineralnych.

Podziękowania

Autor dziękuje za wsparcie Słowackiej Agencji Naukowej (VEGA) w formie projektów 26610499 oraz 1/7599/20.

*Tłumaczenie na j. polski
prof. dr hab. inż. Jan Drzymala*

4. Conclusions

It can be concluded that a close correlation between the theoretical prediction of the extended DLVO model, despite of an uncertainty of the model parameters, and rather primitive but very precise experimental measure of hydrophobic coagulation was obtained assuming the interfacial tension of the particle/water interface as a prefactor of the short-range exponentially decaying hydrophobic interaction. Therefore, a quantification of the hydrophobic interaction by the interfacial tension seems to be valuable for the evaluation of the hydrophobic coagulation process even in polydisperse mineral suspensions.

Acknowledgement

A support of VEGA (Slovak Agency for Science) under the Project No. 2610499 and 1/7599/20 is acknowledged.

5. Literatura — References

1. Xu, Z., and Yoon, R.H., *J. Colloid Interface Sci.*, 132, 532 (1989).
2. Xu, Z., and Yoon, R.H., *J. Colloid Interface Sci.*, 134, 427 (1990).
3. Rabinovich, Ya.I., and Derjaguin, B.V., *Colloids Surfaces*, 30, 243 (1988).
4. Israelachvili, J.N. and Pashley, R.M., *Nature (London)*, 300, 341 (1982).
5. Song, S., and Lu, S., *J. Colloid Interface Sci.*, 166, 35 (1994).
6. Israelachvili, J., and Pashley, R.M. *J. Colloid Interface Sci.*, 98, 500 (1984).
7. Skvarla, J., *J. Colloid Interface Sci.*, 155, 506 (1993).
8. Usui, S., Imamura, Y., and Barouch, E., *J. Disp. Sci. Technol.*, 8, 359 (1987).
9. Zhou, Z., Wu, P., and Ma, Ch., *Colloids Surfaces*, 50, 177 (1990).
10. Leong, Y.K., Boger, D.V., Scales, P.J., and Healy, T.W., *J. Colloid Interface Sci.*, 181, 605 (1996).
11. Skvarla, J., *Advan. Colloid Interface Sci.*, 91, 335 (2001).
12. Carambassis, A., Jonker, L.C., Attard, P., and Rutland, M.W., *Phys. Rev. Lett.*, 80, 5357 (1998).
13. Boehnke, U.C., Remmler, T., Motschmann, H., Wurlitzer, S., Hauwede, J., and Fischer, Th.M., *J. Colloid Interface Sci.*, 211, 243 (1999).
14. Mahnke, J., Stearnes, J., Hayes, R.A., Fornasiero, D., and Ralston, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 2793 (1999).
15. Ishida, N., Kinoshita, N., Miyahara, M., and Higashitani, K., *J. Colloid Interface Sci.*, 216, 387 (1999).
16. Considine, R.F., Hayes, R.A., and Horn, R.G., *Langmuir*, 15, 1657 (1999).
17. Considine, R.F. and Drummond, C.J., *Langmuir*, 16, 631 (2000).
18. Yakubov, G.E., Butt, H.-J., and Vinogradova, O., *J. Phys. Chem.*, 104, 3407 (2000).
19. Ishida, N., Sakamoto, M., Miyahara, M., and Higashitani, K., *Langmuir*, 16, 5681 (2000).

20. Ishida, N., Inoue, T., Miyahara, M., and Higashitani, K., *Langmuir*, 16, 6377 (2000).
21. Ederth, T. and Liedberg, B., *Langmuir*, 16, 2177 (2000).
22. Karaman, M.E., Ninham, B.W., and Pashley, R.M., *J. Phys. Chem.*, 100, 15503 (1996).
23. Zhou, Z.A., Xu, Z., and Finch, J.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 179, 311 (1996).
24. Pashley, R.M., and Israelachvili, J.N., *Colloids Surfaces*, 2, 169 (1981).
25. Pashley, R.M., McGuiggan, P.M., Ninham, B.W., and Evans, D.F., *Science (Washington, D.C.)*, 229, 1088 (1985).
26. Yoon, R.H., and Ravishankar, S.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 179, 391 (1996).
27. Spalla, O., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 5, 5 (2000).
28. Gregory, J., *J. Colloid Interface Sci.*, 83, 138 (1981).
29. Derjaguin, B.V., Churaev, N.V., and Muller, V.M., 1987. *Surface forces*. Nauka, Moscow (in Russian).
30. Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.Th.G., 1948. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 205 p.
31. Li, D. and Neumann, A.W., *J. Colloid Interface Sci.*, 137, 304 (1990).
32. Li, D. and Neumann, A.W., *Advan. Colloid Interface Sci.*, 39, 299 (1992).