

**Wpływ substancji powierzchniowo aktywnej
na ruch bańki, przebieg zderzeń z różnymi powierzchniami
międzyfazowymi oraz powstanie kontaktu trójfazowego**
Marta Krasowska, Kazimierz Małyśa

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, 30-239 Kraków



Plan referatu:

1. Wprowadzenie
2. Ruch bańki w wodzie i roztworach substancji powierzchniowo aktywnych
3. Dynamika kolizji bańki z powierzchnią swobodna
4. Kolizja bańki z powierzchnią ciecz/ciało stałe
5. Powstawanie TPC na powierzchniach hydrofobowych
Co o tym decyduje????
6. Podsumowanie

SPA – jej cząsteczka zbudowana jest z dwóch diametralnie różnych części: hydrofilowej „głowy” i hydrofobowego łańcucha

Adsorpcja SPA – modyfikacja własności powierzchniowych, zwiększenie stabilności cienkich filmów ciekłych

Filmy ciekłe – symetryczne i asymetryczne
stan warstwy adsorpcyjnej determinuje stabilność

Układy dyspersyjne – rozwinięta powierzchnia międzyfazowa,
– powstają w warunkach dynamicznych
– termodynamicznie nietrwałe

Każdy układ dyspersyjny powstaje w **warunkach dynamicznych**

Warunki dynamiczne = brak równowagi
adsorpcyjnej (najczęściej)

Nierównowagowe pokrycia adsorpcyjne –
inna wielkość sił stabilizujących cienkie filmy ciekłe

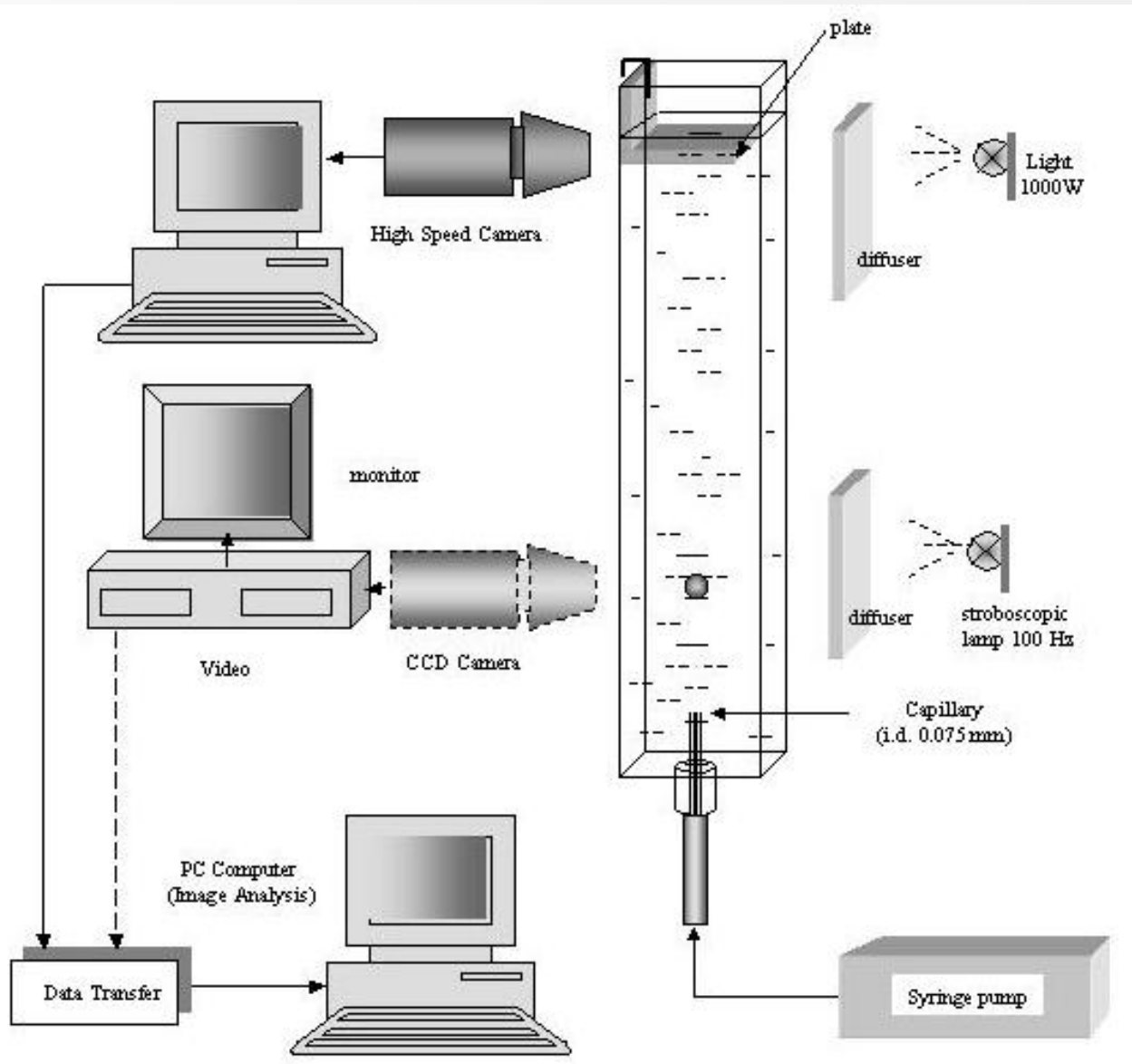
- * SPA adsorbuje się na powierzchniach międzyfazowych (powierzchnia roztworu i bańki)
- * obecność warstwy adsorpcyjnej stabilizuje cienkie filmy ciekłe
- * czas życia bańki jest dłuższy w wyniku podwyższonej stabilności powstającego filmu pianowego

Co nas interesuje ???

Dynamika powstawania TPC, oraz określenie jaki wpływ mają:

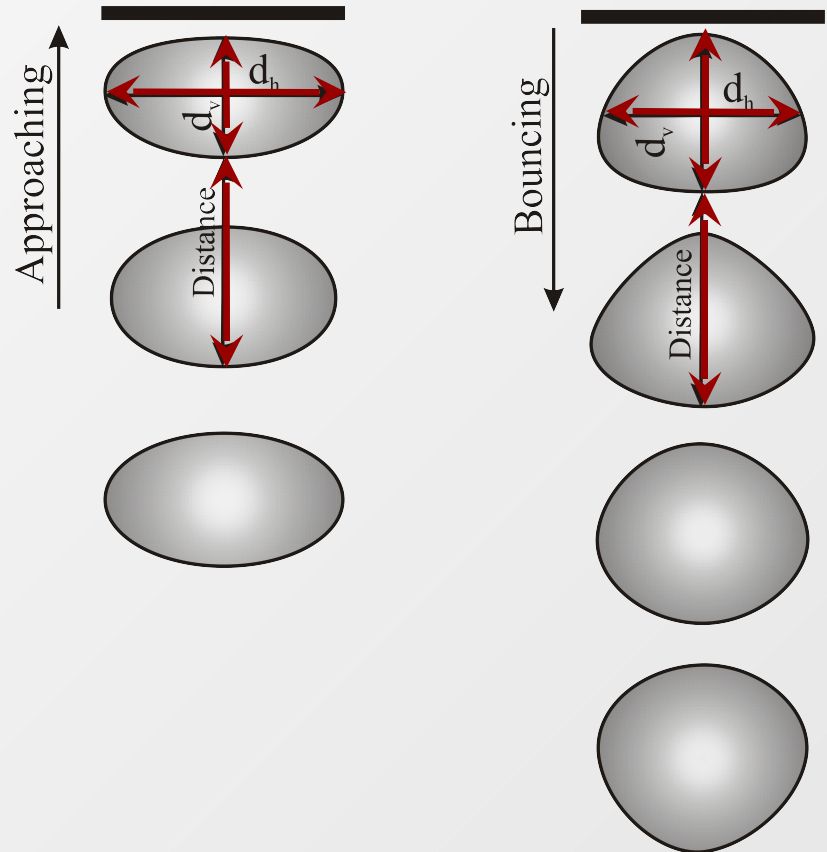
1. właściwości hydrofilowe/hydrofobowe powierzchni
2. wpływ substancji powierzchniowo aktywnej na:
 - * przebieg kolizji baniek z powierzchnią międzyfazową
 - * pulsacje kształtu bańki podczas i po kolizji
 - * utworzenie TPC
3. szorstkości powierzchni (obecność submikroskopowych baniek na powierzchniach hydrofobowych)

Aparatura pomiarowa

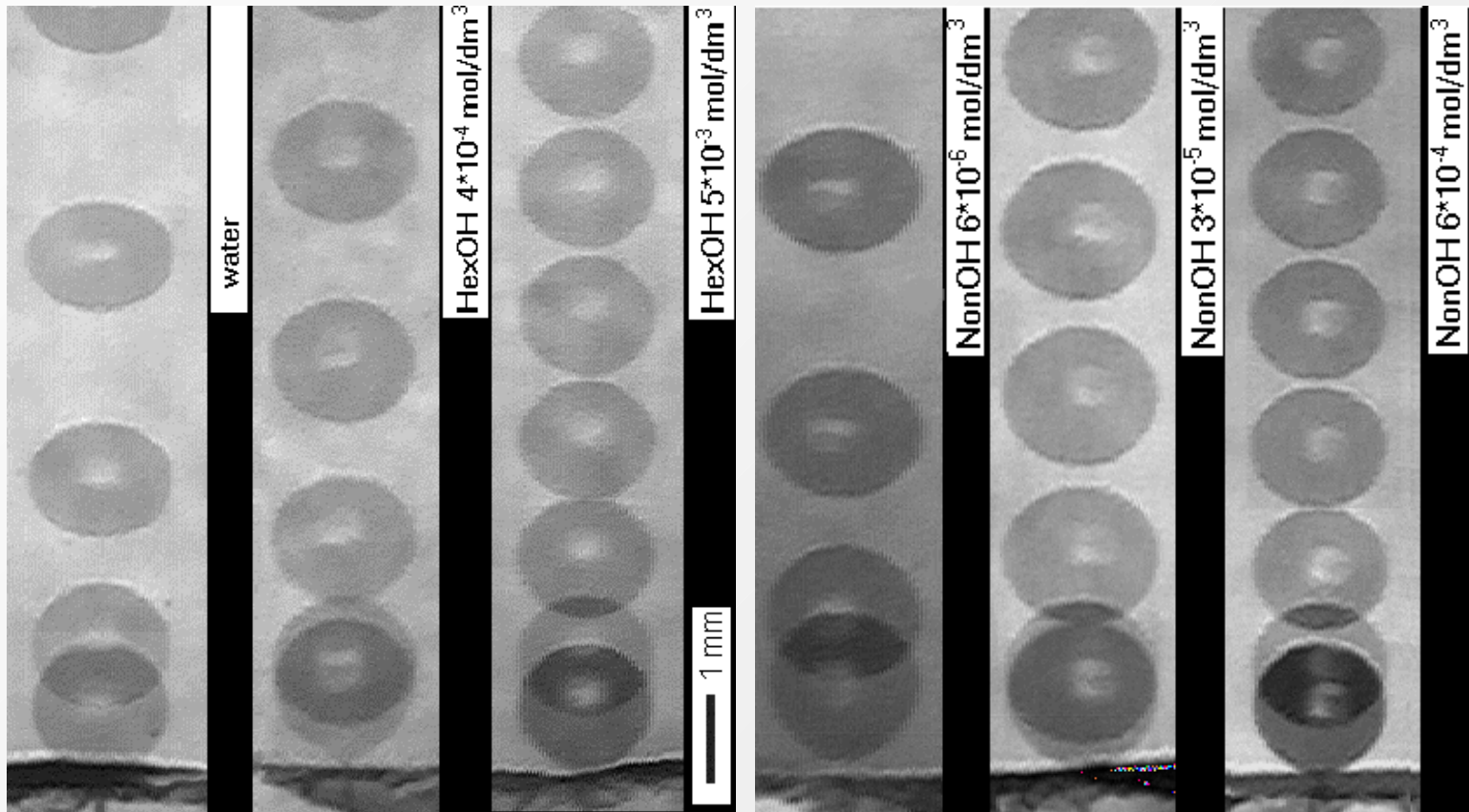


Zasady pomiaru

- * Prędkości lokalne bańki w pobliżu granicy faz
- * Zmiany prędkości podczas kolizji banki z granicą faz
- * Zmiany średnicy poziomej przed i w trakcie kolizji



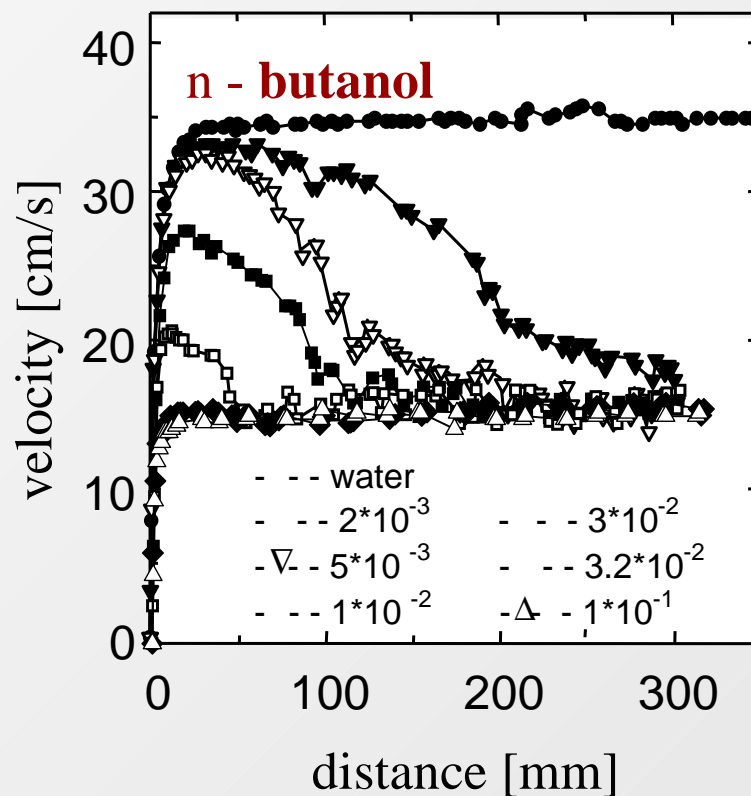
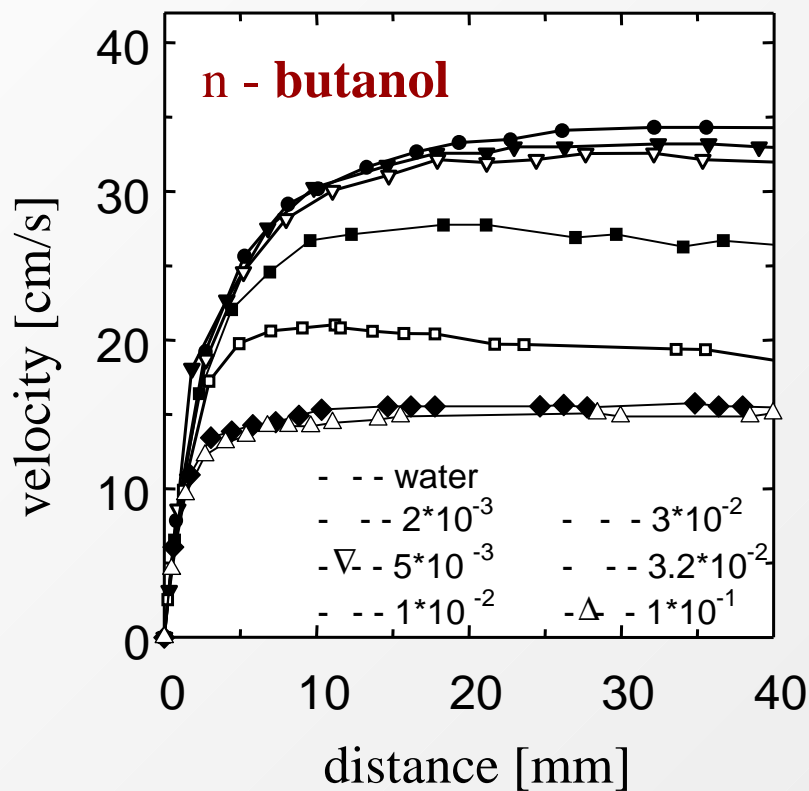
Obrazy bańki odrywającej się od kapilary w wodzie destylowanej, oraz roztworach hexanolu i nonanolu



**Obserwacje
jakościowe:**

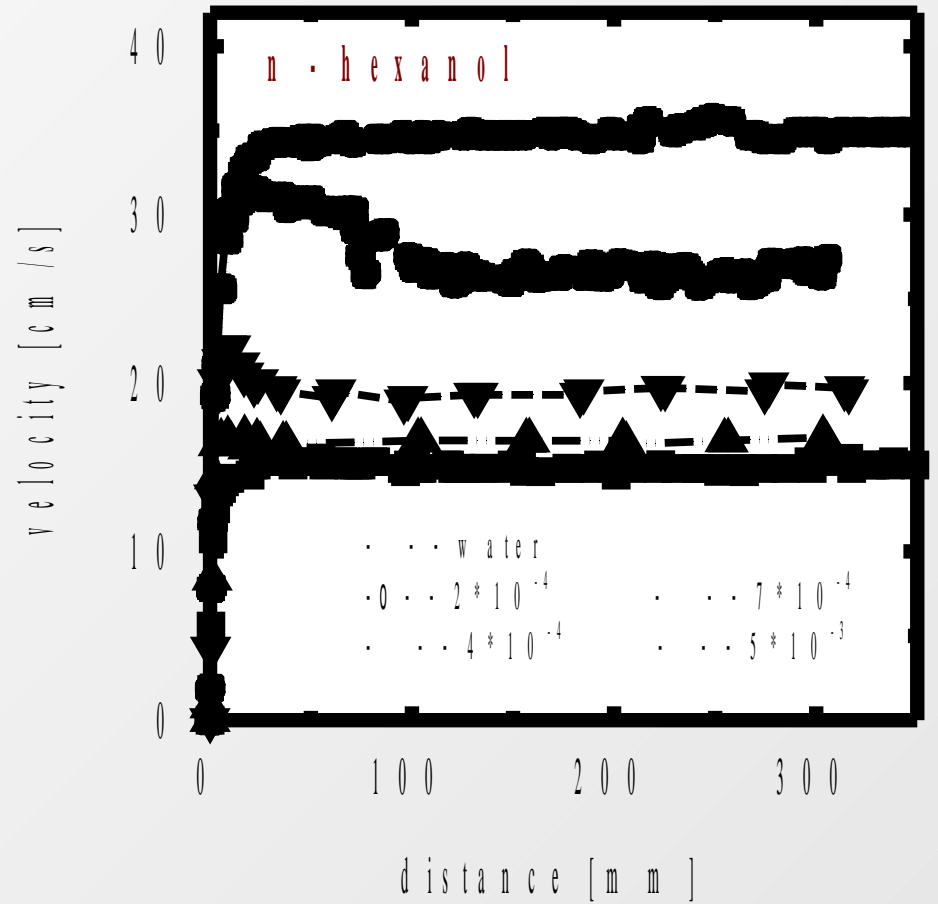
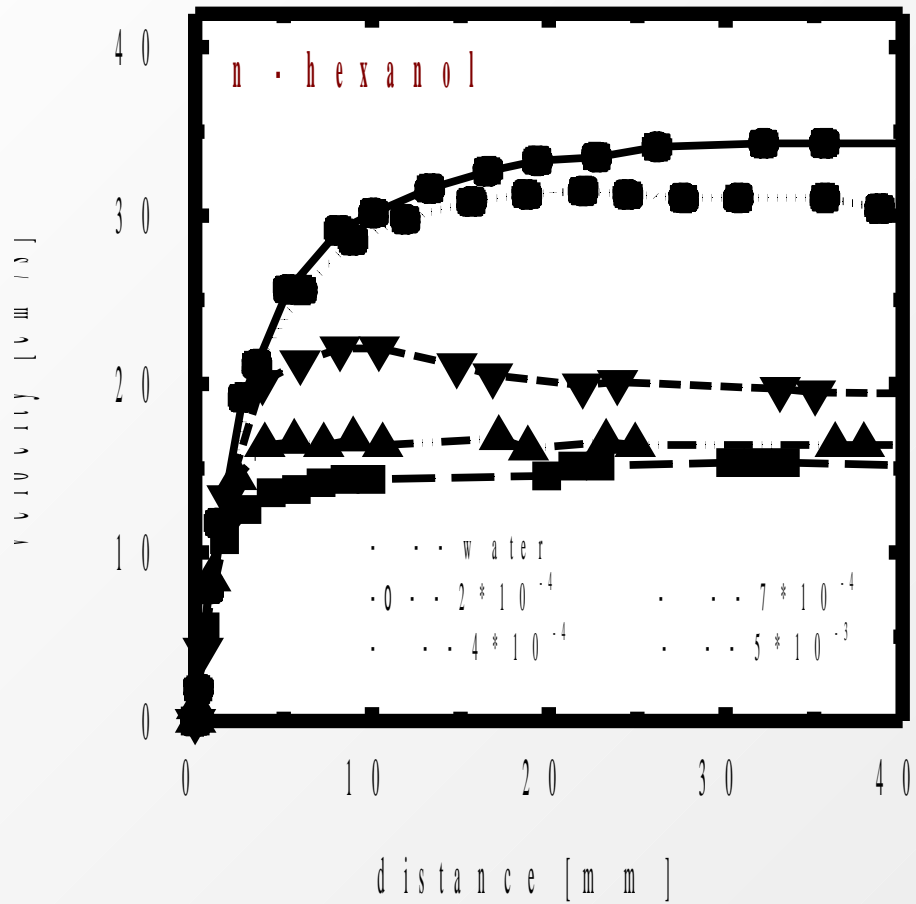
- * Prędkość rośnie z odległością od kapilary
- * Prędkość maleje ze wzrostem stężenia n-alkanolu concentration
- * Deformacje kształtu po oderwaniu

Profile prędkości lokalnych



* niskie stężenie roztworu – trzy etapy ruchu

* woda i wysokie stężenia roztworu – tylko dwa etapy



Obecność SPA

Niskie stężenia:

* **maksimum obserwowane na profilu prędkości** →

trzy etapy ruchu:

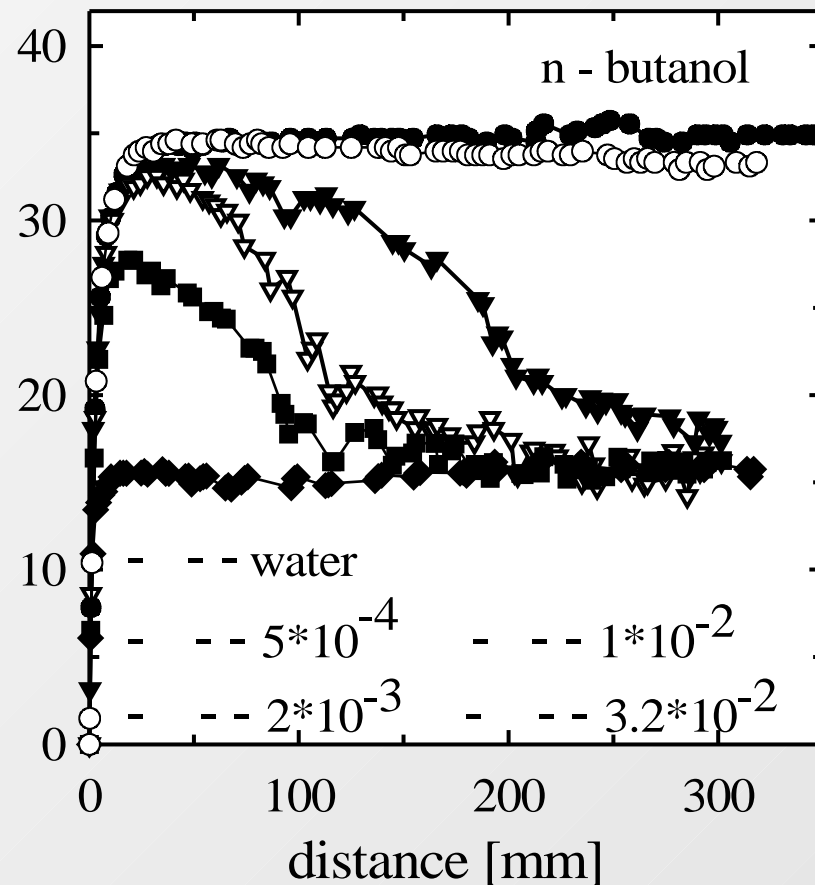
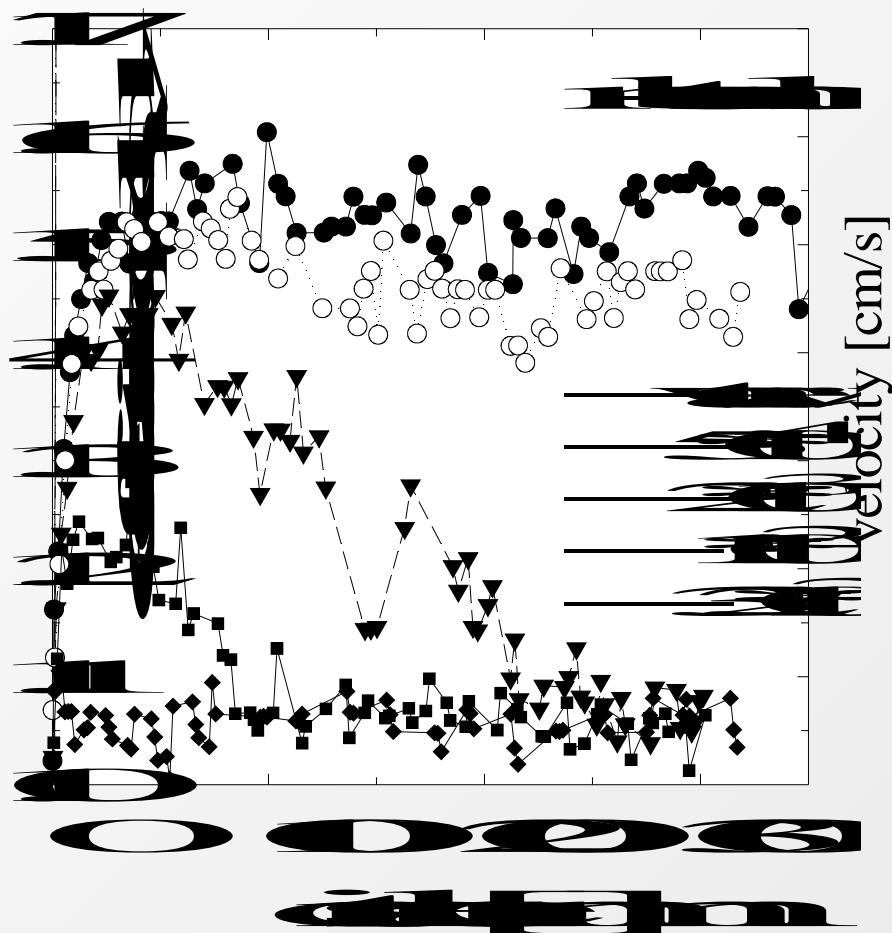
- 1. przyspieszenie*
- 2. zwolnienie (hamowanie)*
- 3. stałą wartość prędkości* — **prędkość terminalna**

Wysokie stężenia i woda destylowana:

* **brak maksimum** — tylko dwa etapy:

- 1. przyspieszenie*
- 2. ruch z prędkością terminalną*

Występowanie maksimum – redystrybucja zaadsorbowanych cząsteczek SPA prowadząca do unieruchomienia powierzchni bańki nie następuje natychmiast po oderwaniu od kapilary. Potwierdzają to pulsacje kształtu bańki.



Jakie zjawiska występują gdy bańka osiąga swobodną powierzchnię roztworu?

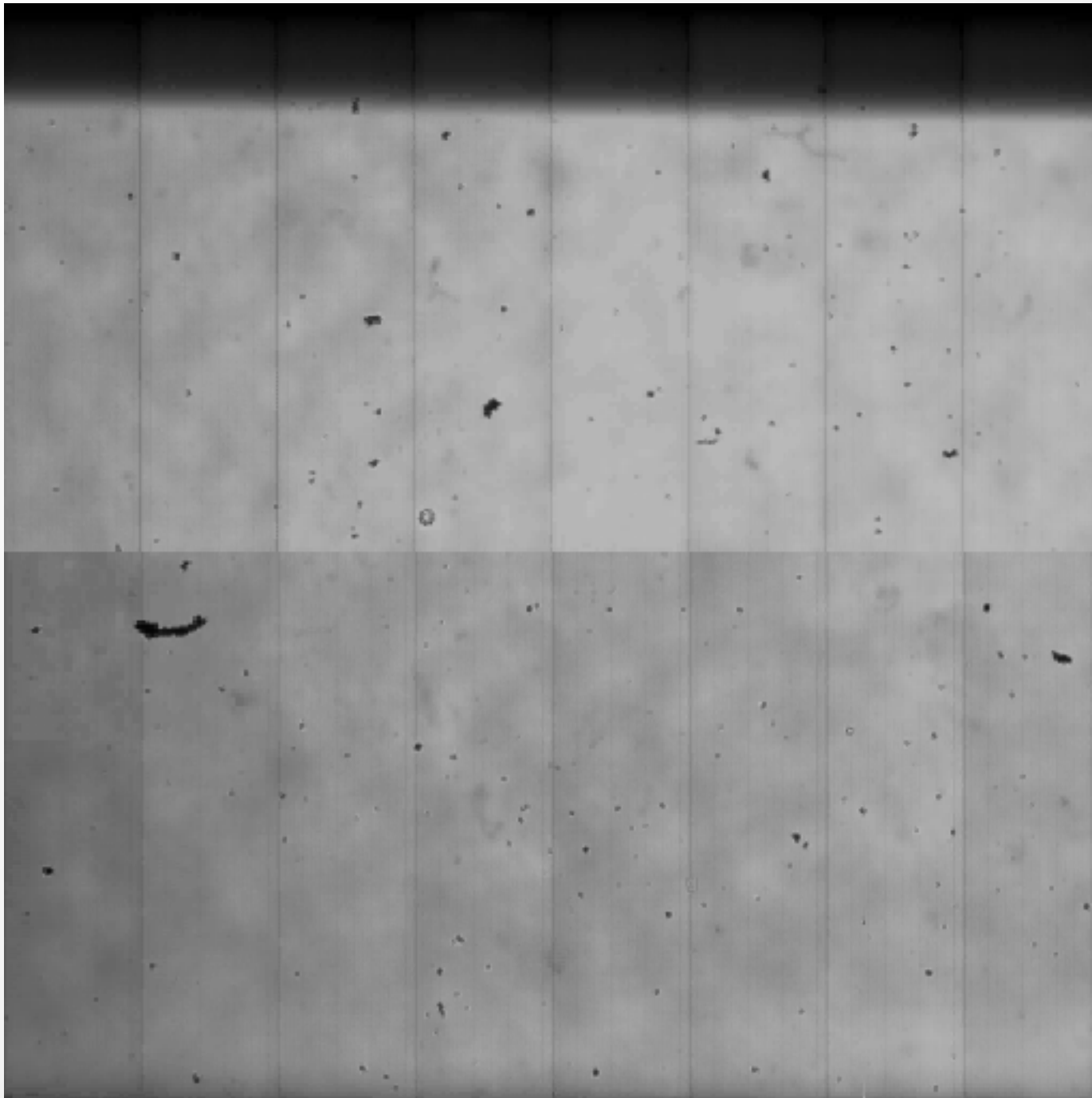
Jak zaczyna tworzyć się film pianowy?

Według Bikermana

[“Foams”, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1973, p. 57]:

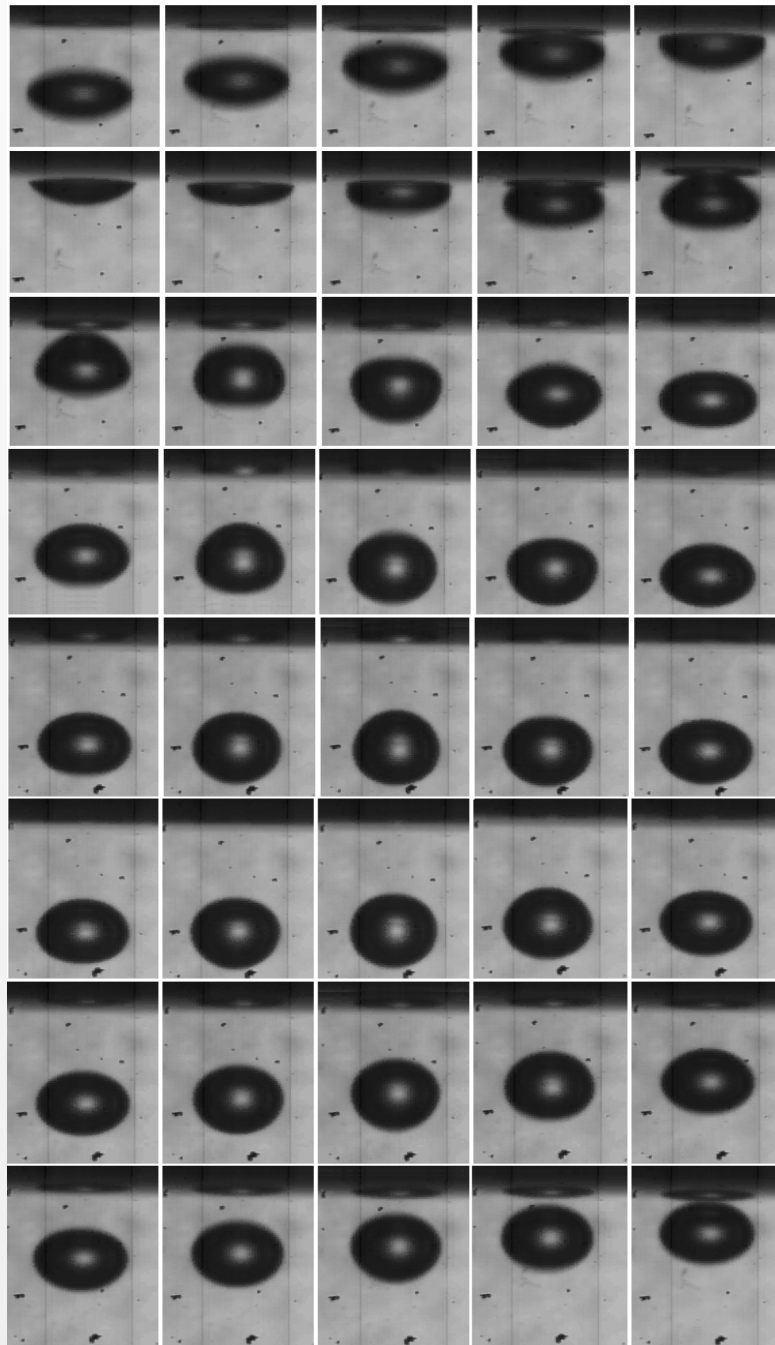
“... When the bubble reaches the upper surface of the liquid, and the liquid has no foaming tendency, the bubble burst at once; that is the film separating it from the bulk gas phase immediately ruptures.

When the liquid contains a foaming agent, the above film has a significant persistence, and the bubble lifts a “dome””.



Woda
destylowana

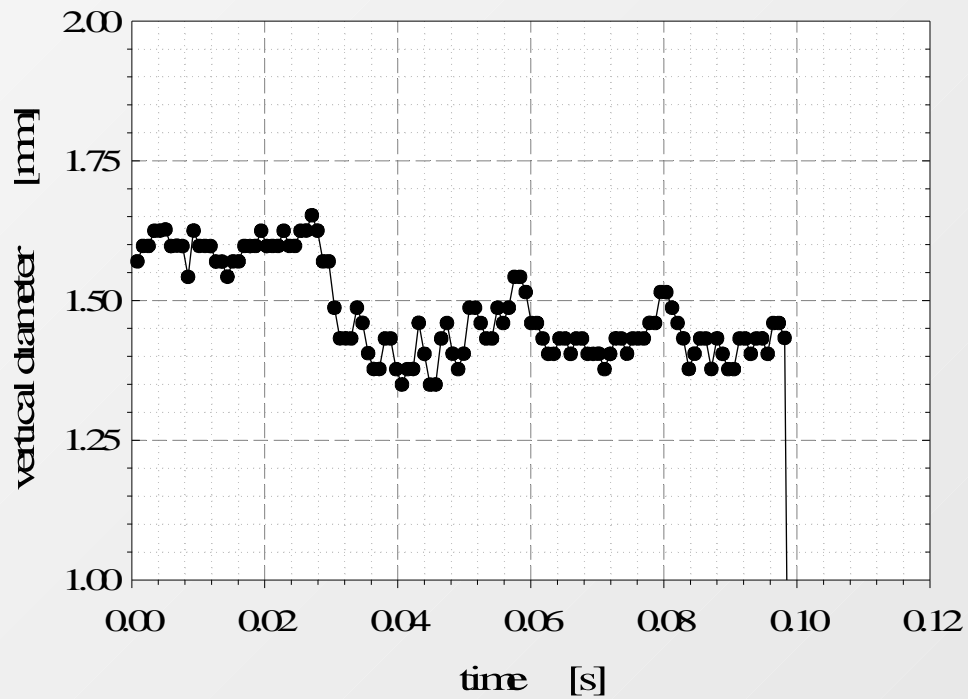
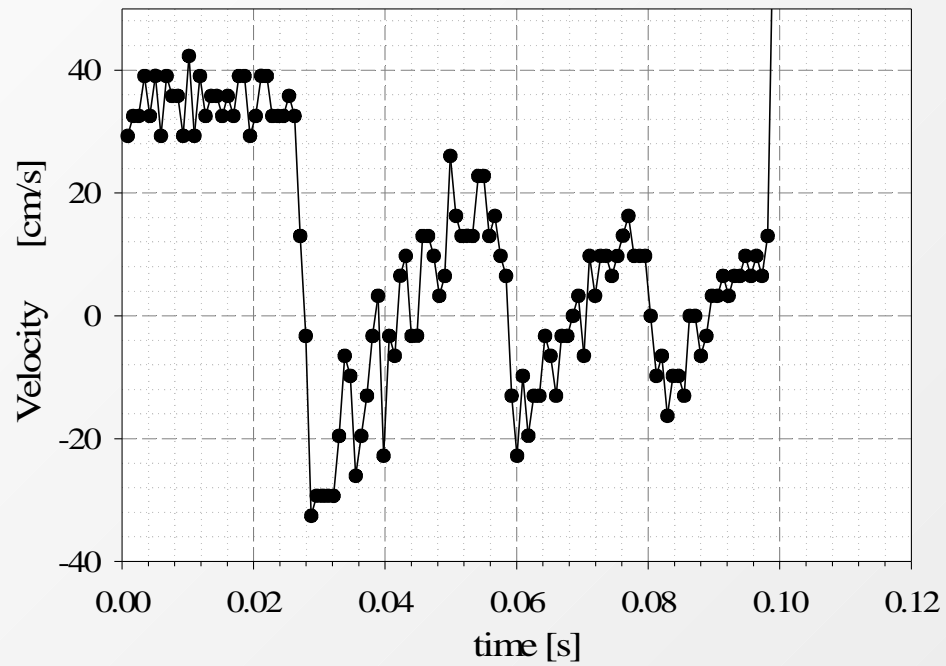
Film
zwolniony
100 x



Woda destylowana

$\Delta t = 0.845 \text{ ms}$

$r = 0.74 \pm 0.02 \text{ mm}$



Odbicia od powierzchni wody destyl.

Prędkość 1 zderz. = 34.8 cm/s, 4-tego. = 10 cm/s
1-szego odbicia vel. = 32.6 cm/s \Leftrightarrow max odl. 2.9 mm

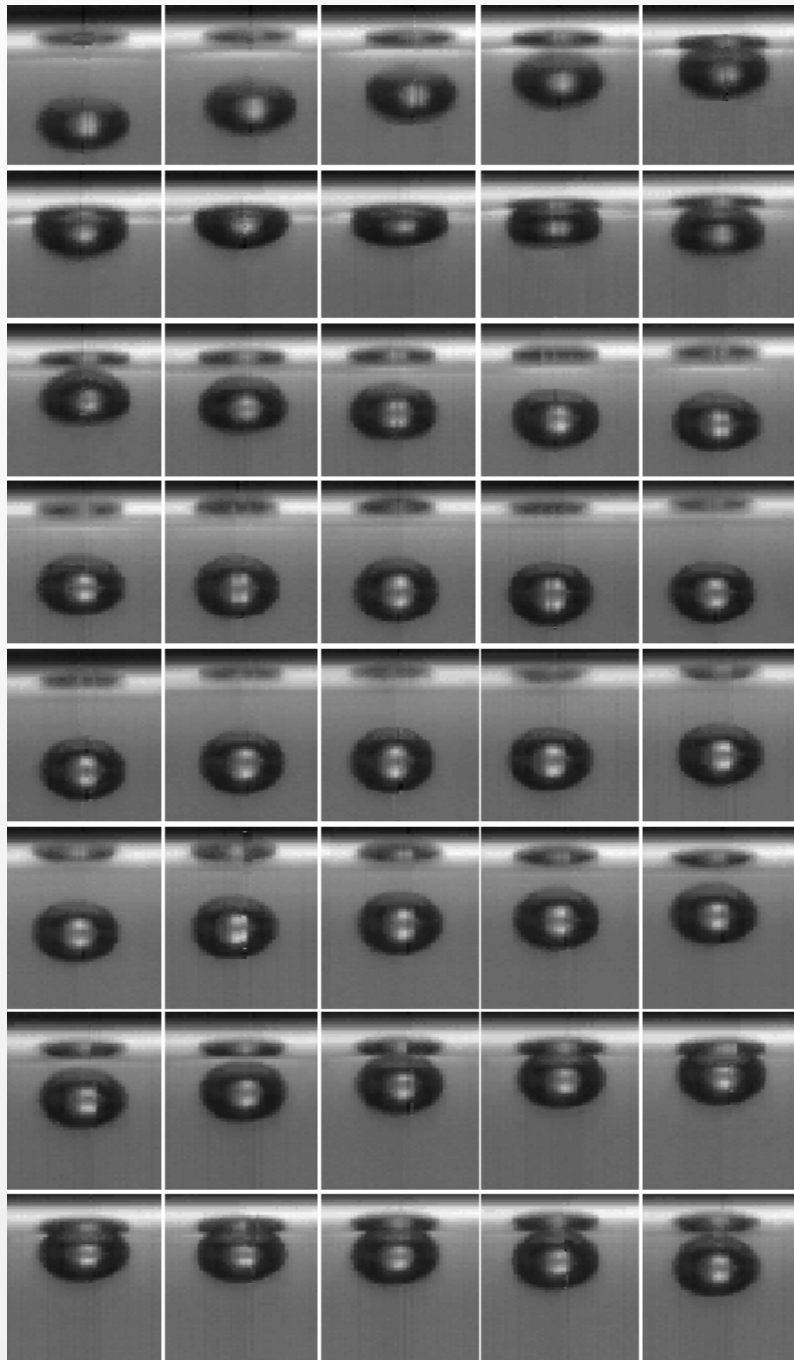
Mechanizm

- a) water from the layer between the bubble and air is squeezed out till reaches a critical rupture thickness
- b) deformation of water and bubble surface increases the surface area, hence the free energy of the system, at the expense of the kinetic energy. The bubbles therefore decelerate and bounce apart if (a) is not yet completed.

A dark, almost black micrograph showing a uniform, featureless surface. The image is divided into two horizontal sections by a faint white line. The top section is slightly darker than the bottom section. There are a few very small, faint white specks scattered across the surface, which are likely artifacts or dust particles.

AmOH 0.001M

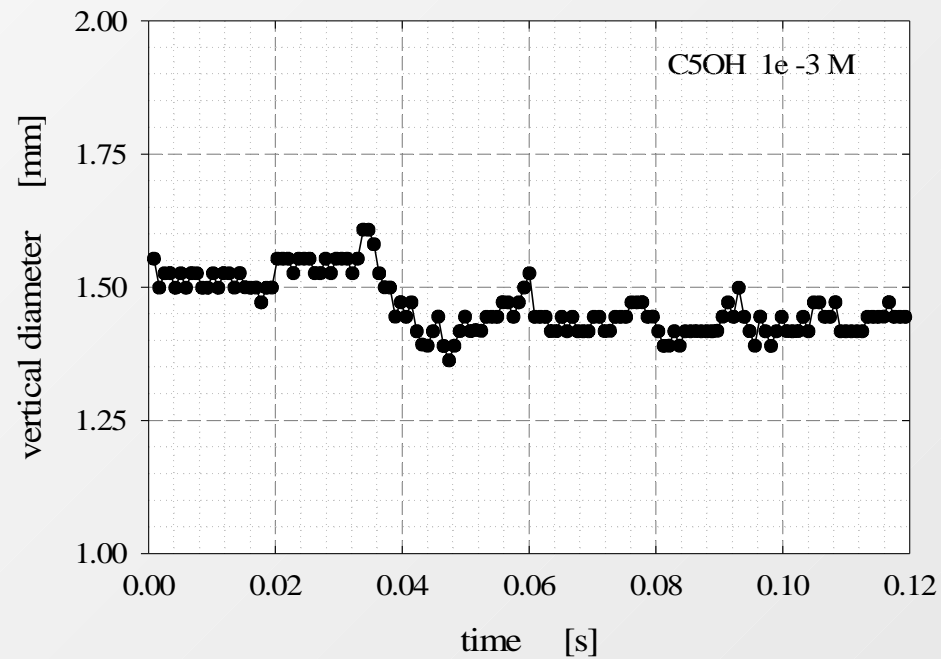
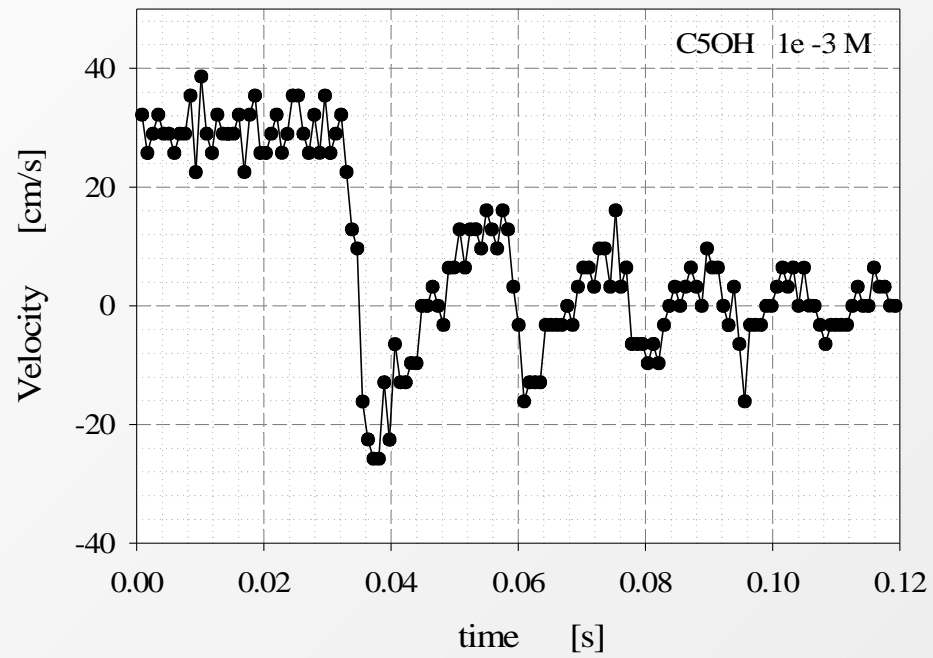
Zwolniony
100 x



AmOH 0.001M

$\Delta t = 0.845$ ms

*M. Krzan, K. Lunkenheimer, K. Malysa,
Langmuir, 19 (2003) 6586*



Ze wzrostem stężenia SPA:

- * prędkość bańki dochodzącej do powierzchni spada
- * amplituda cyklu „dojście-odbicie” maleje
- * pulsacje kształtu bańki zanikają

AmOH 0.001 M

1-st approach vel.= 30 cm/s,

1-st downward vel.= 26 cm/s \Leftrightarrow max dist. = 2.4mm

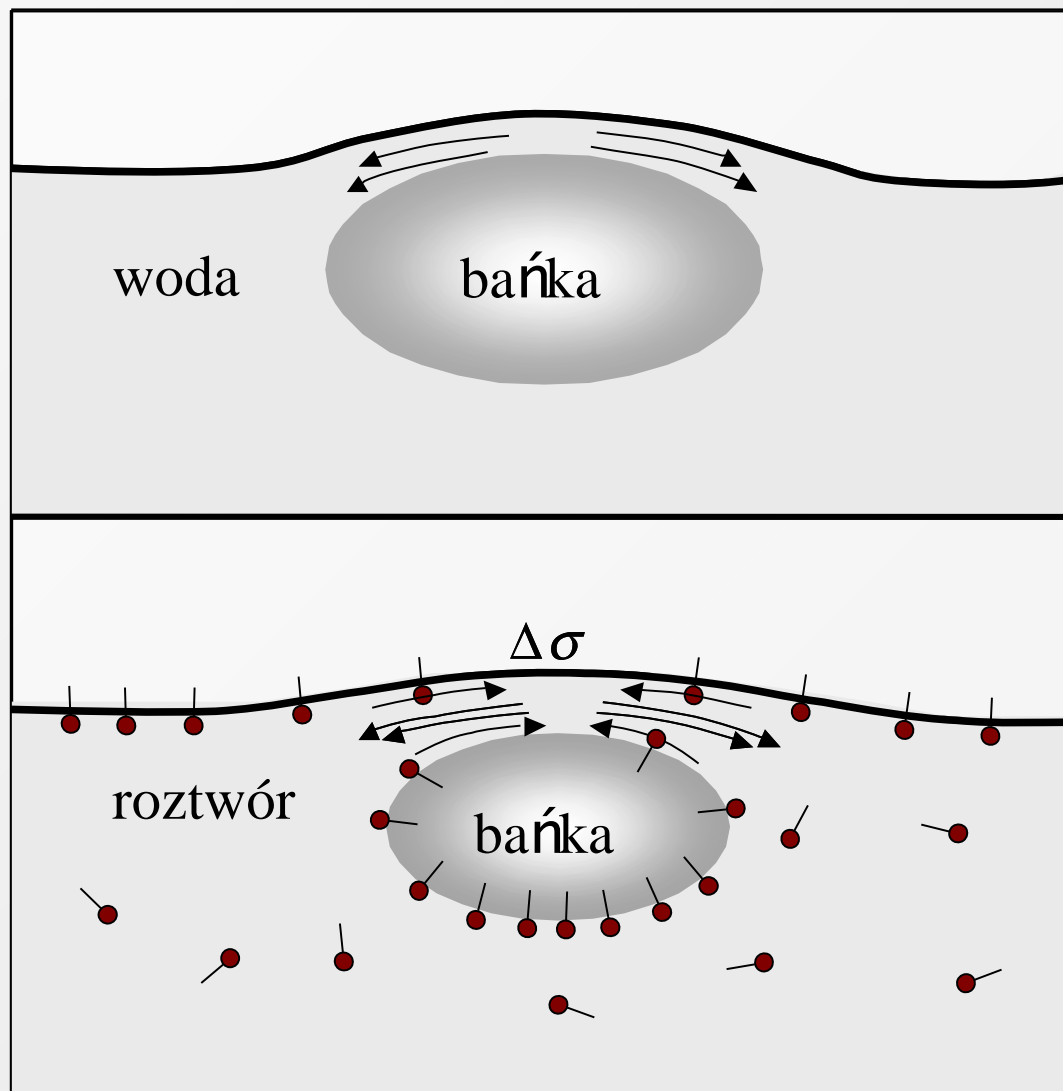
AmOH 0.004 M

1-st approach vel.= 14.5 cm/s,

1-st downward vel.= 10 cm/s \Leftrightarrow max dist = 1.5 mm

Mechanizm

Indukowane na powierzchniach międzyfazowych gradienty napięcia powierzchniowego przeciwdziałają synerdzie roztworu z cienkiej warstwy pomiędzy bańką a powierzchnią swobodną i hamują zarówno ruchliwość powierzchni jak i pulsacje kształtu



Kontakt trójfazowy (TPC)

Miejsce, w którym spotykają się trzy różne fazy:
np. gaz, ciecz i ciało stałe

Odgrywa olbrzymią rolę w wielu procesach
(zwilżanie, separacja pianowa, bioseparacja, procesy rozdziału
- między innymi flotacja, „waste water treatment”)

Powstawanie TPC

Kolizja bańki z:

Powierzchnią hydrofobową

Powierzchnią hydrofilową



1

Wyciekanie ciekłego filmu



2

Przerwanie filmu i utworzenie punktu TPC



3

Powiększenie promienia TPC do wielkości zapewniającej stabilność powstałego połączenia

Przyczepienie nie nastąpi

Przyczepienie nastąpi

Aby powstał kontakt trójfazowy np. w przypadku ciała stałego będącego w kontakcie z cieczą, musi nastąpić lokalne rozerwanie filmu ciekłego

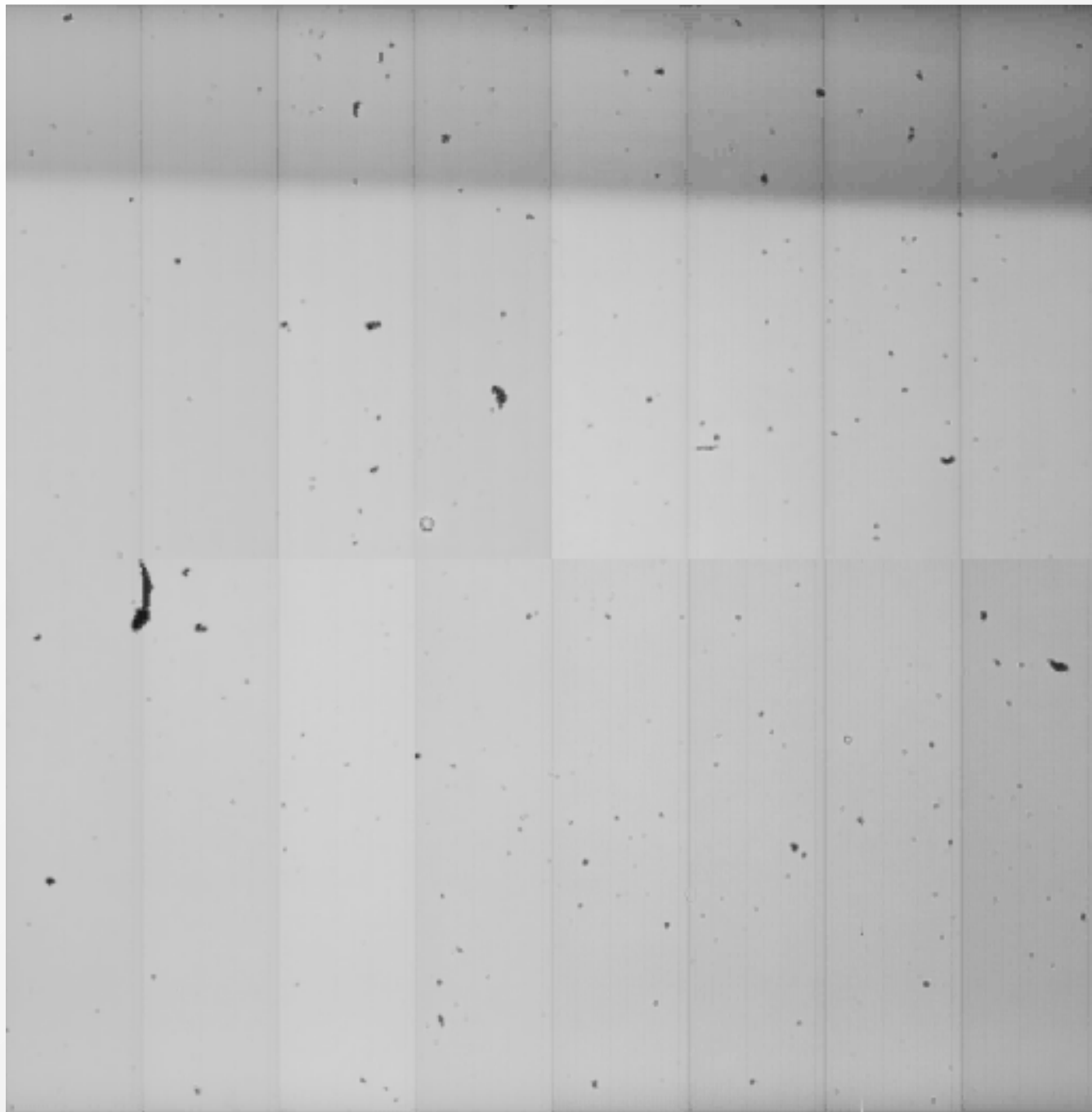
Teoria DLVO – opisuje stabilność filmów zwilżających, jako równowagę pomiędzy dwoma głównymi komponentami: odpychającymi oddziaływaniami podwójnej warstwy elektrycznej a przyciągającymi siłami van der Waalsa.

Oddziaływania odpychające – 1-100 nm

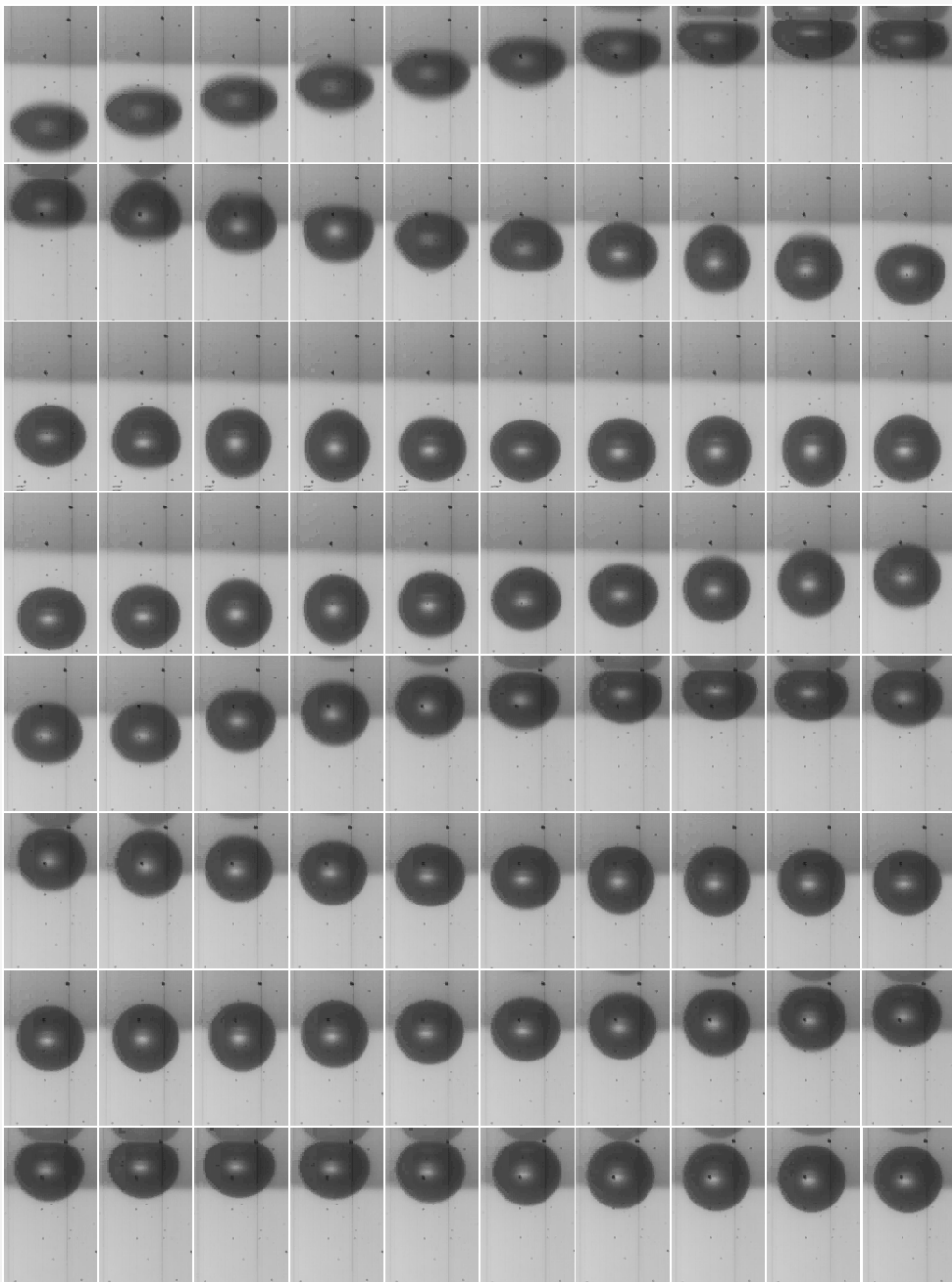
Oddziaływania przyciągające ok. 1 nm

W przypadku dwóch ciał hydrofobowych zanurzonych w roztworze, twierdzono, że występowała dodatkowa przyciągająca siła (10-100 nm). To dodatkowe przyciąganie nazwano „oddziaływaniami hydrofobowymi dalekiego zasięgu”. Badania nad tymi oddziaływaniami prowadzone były przez ok. 30 lat, jednakże ostatnio wykazano, że „dodatkowe” przyciąganie pochodzi od koalescencji nano-i mikro- pęcherzyków **ZAWSZE** obecnych na powierzchniach hydrofobowych zanurzonych w roztworach wodnych.

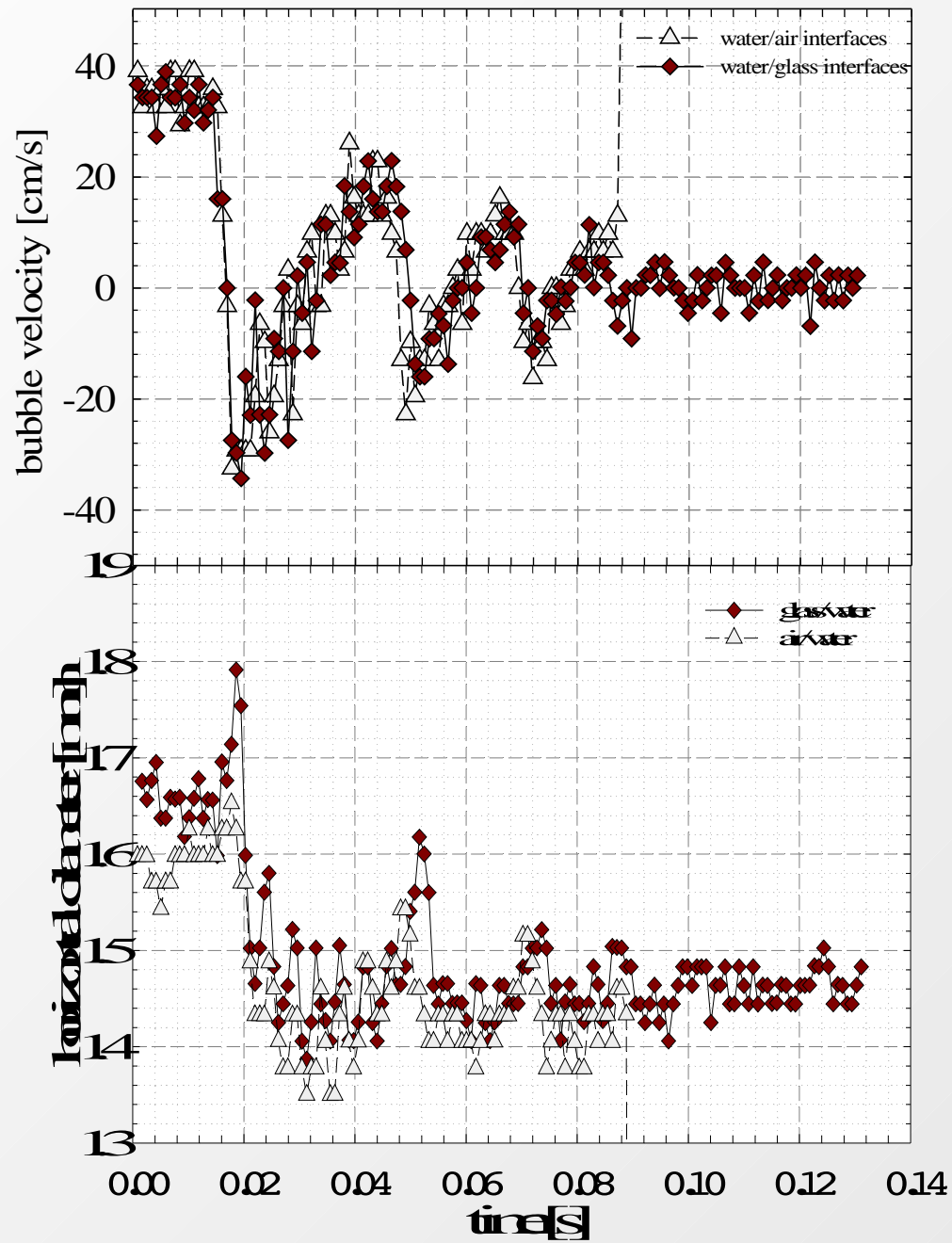
woda/szkło



Zwolnione 100 razy



$\Delta t = 0.845 \text{ ms}$



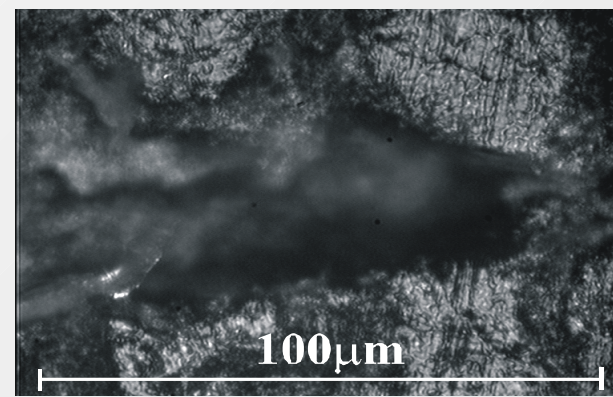
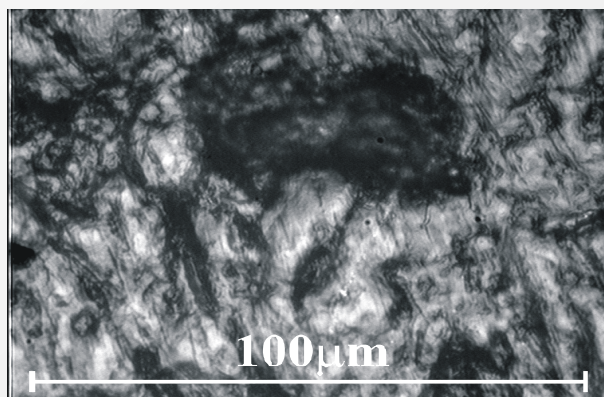
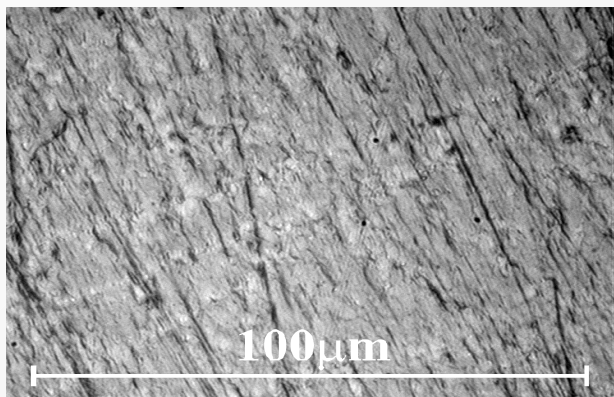
Na powierzchni hydrofilowej **NIE NASTĘPUJE** przerwanie filmu

Co się dzieje na powierzchni hydrofobowej w identycznych warunkach ?

W literaturze powszechnie przyjęte jest, że do utworzenia TPC warunkiem wystarczającym jest aby powierzchnia ciała stałego była hydrofobowa.

Jak to wygląda w rzeczywistości ???

Zdjęcia mikroskopowe powierzchni badanego teflonu



teflon „polerowany”

teflon o „Średnim
stopniu” szorstkości

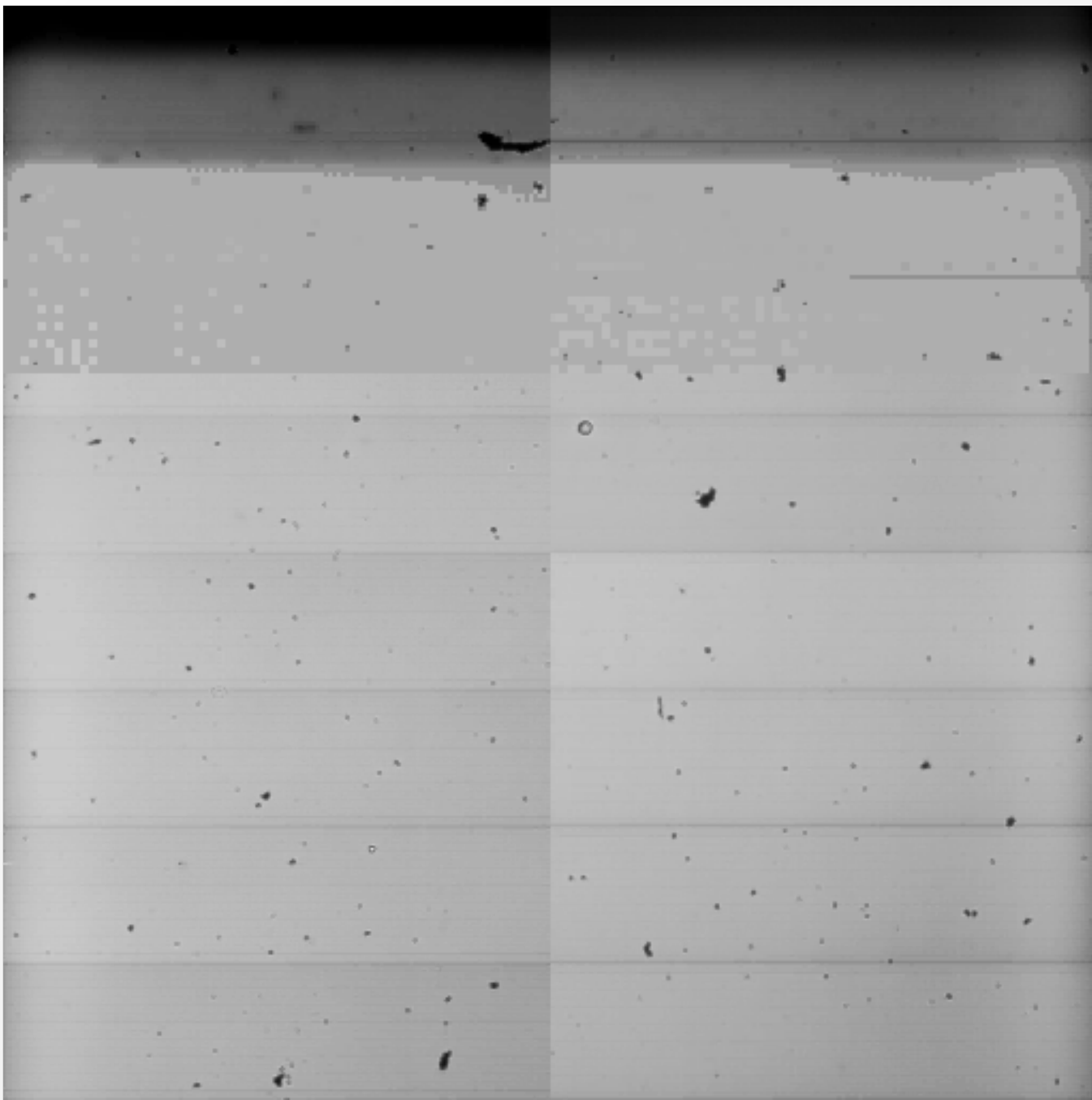
teflon „szorstki”

teflon polerowany najpierw
papierem ściernym No.2400,
następnie pastą diamentową
DP-Paste $\frac{1}{4}$ μm

teflon o powierzchni „komercyjnej”

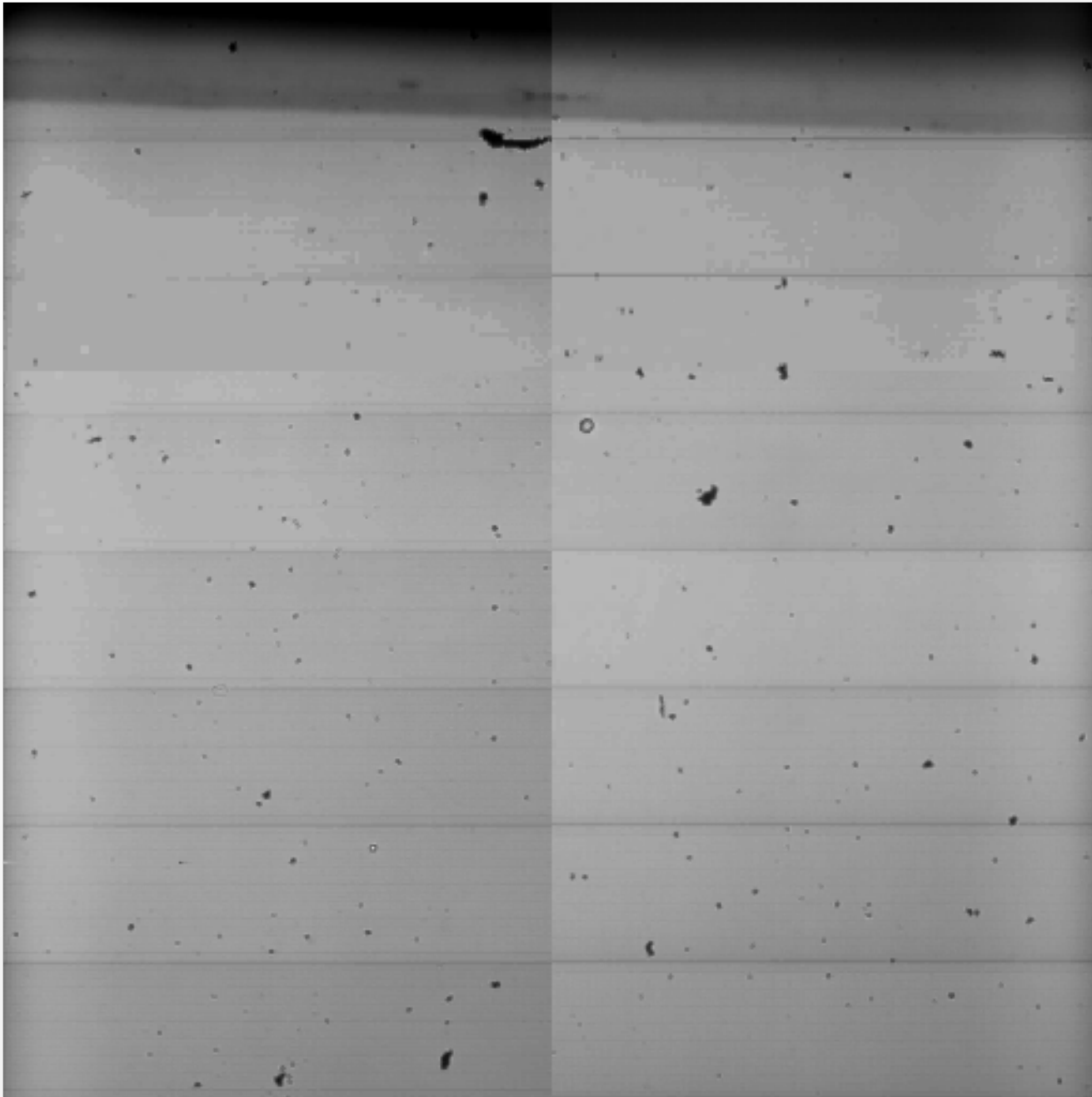
teflon „przecierany”
papierem ściernym No.100

woda/
teflon „polerowany”

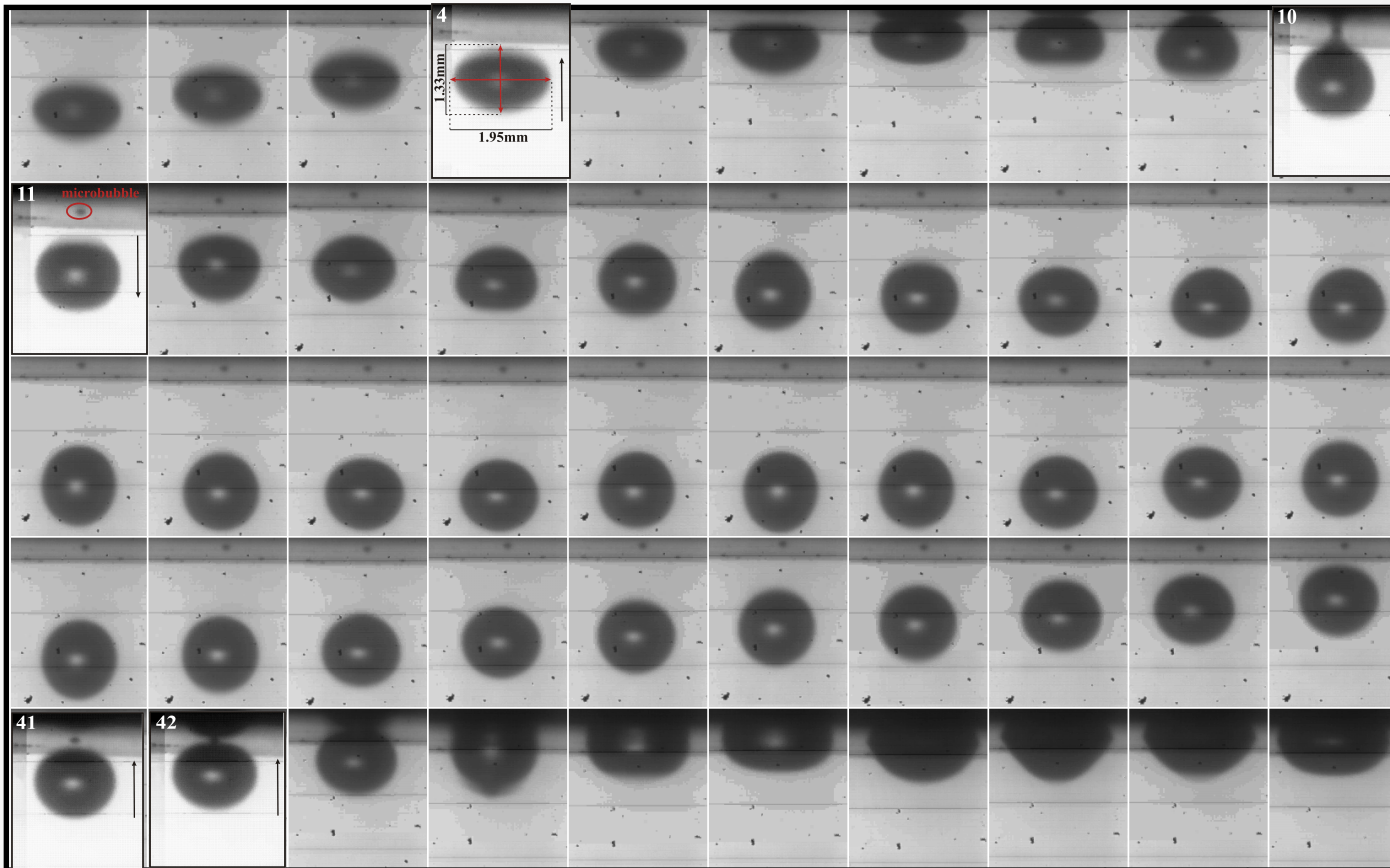


Zwolnione 100 razy

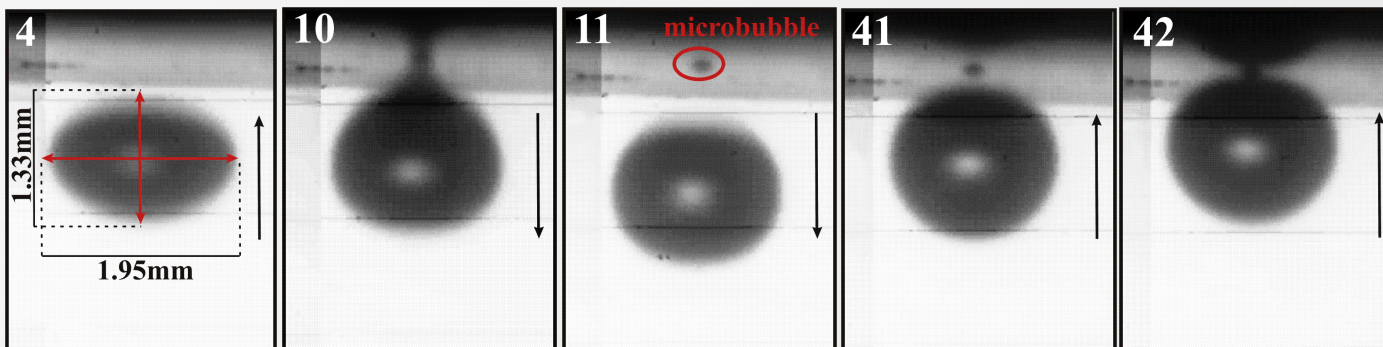
Woda/
teflon o „Średnim
stopniu” szorstkości



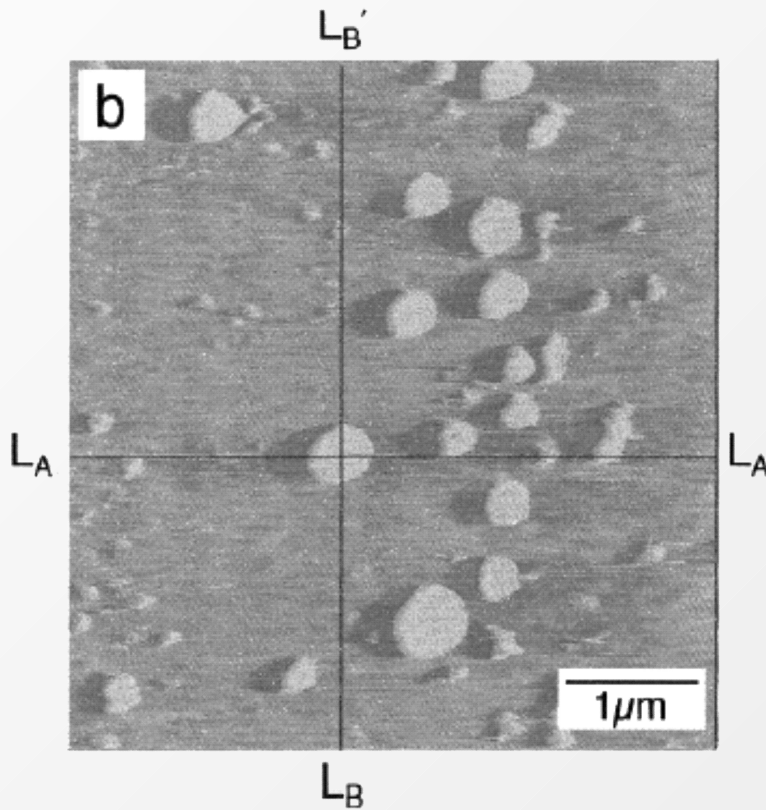
Zwolnione 100 razy



$$\Delta t = 0.845 \text{ ms}$$

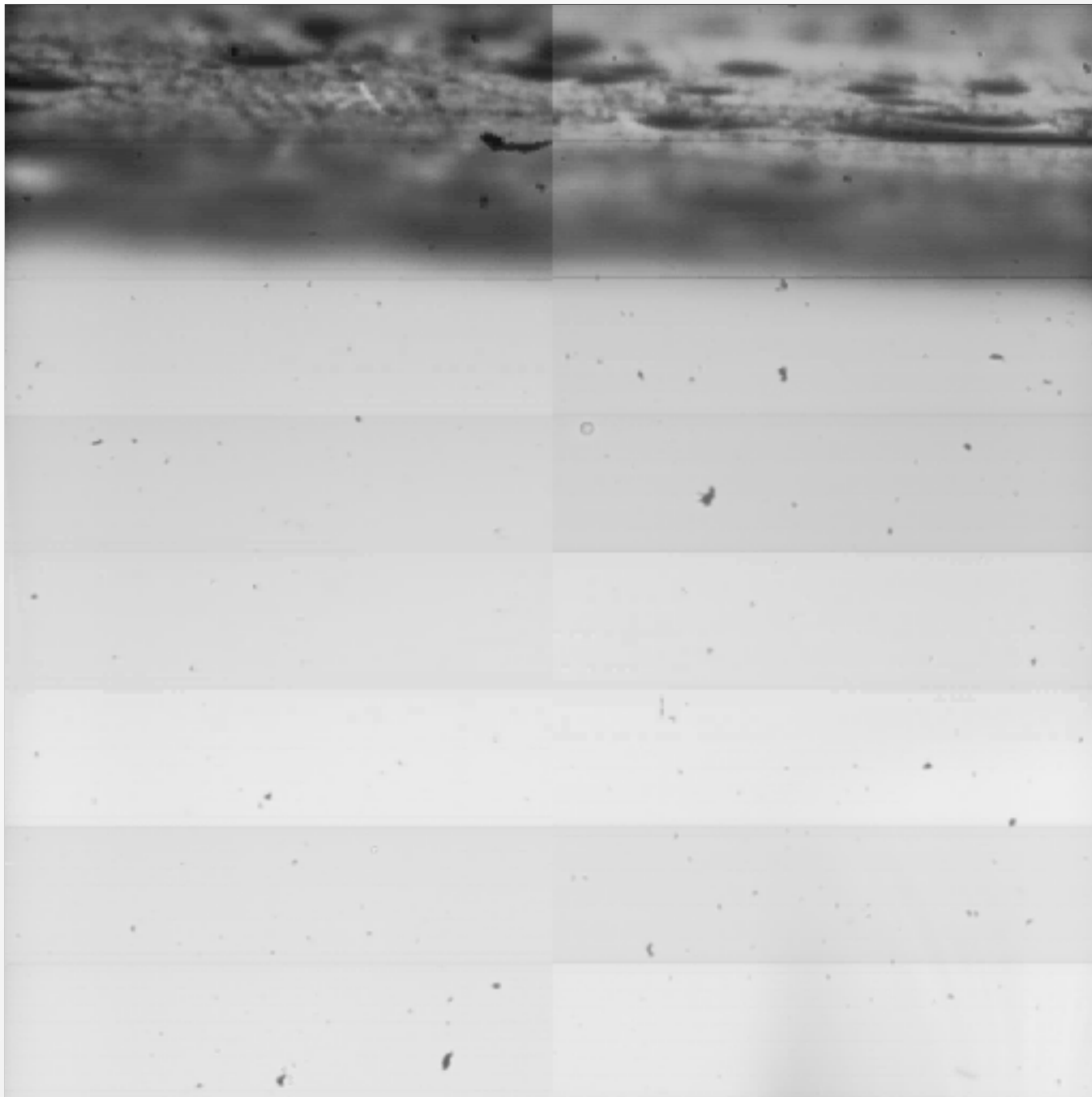


Nanopęcherzyki na powierzchni hydrofobowej w wodzie obserwowane za pomocą tapping mode AFM

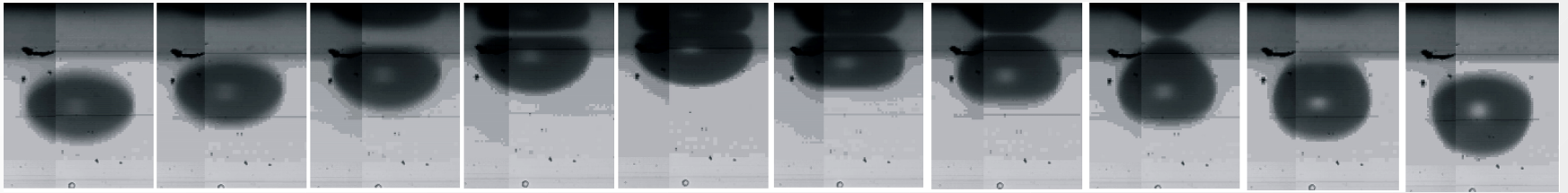


“... When the surfaces are immersed in water to measure interactions, microscopic bubbles are not removed completely from the surfaces because of the high affinity between the bubbles and surfaces. Then the bubbles coalesce before the surface contact and generate a strong long-range interaction because of a lower pressure in the bridge and the interfacial tension between gas and liquid phases. The results indicate that this force should not be classified as the hydrophobic attraction between surfaces.”

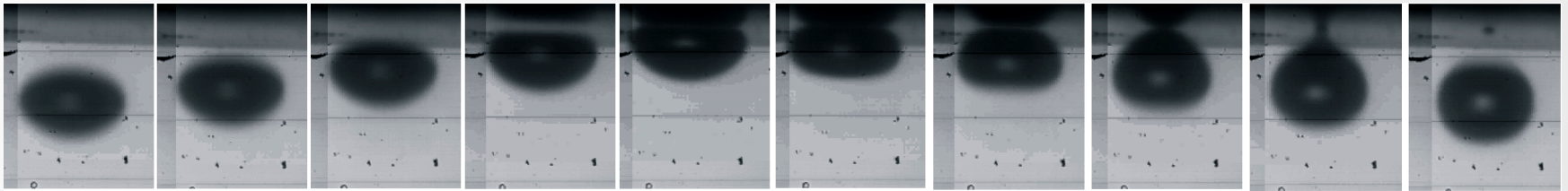
woda/
teflon „szorstki”



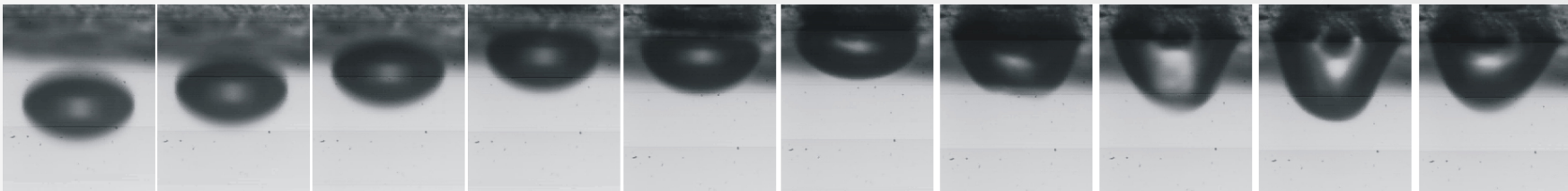
Zwolnione 100 razy



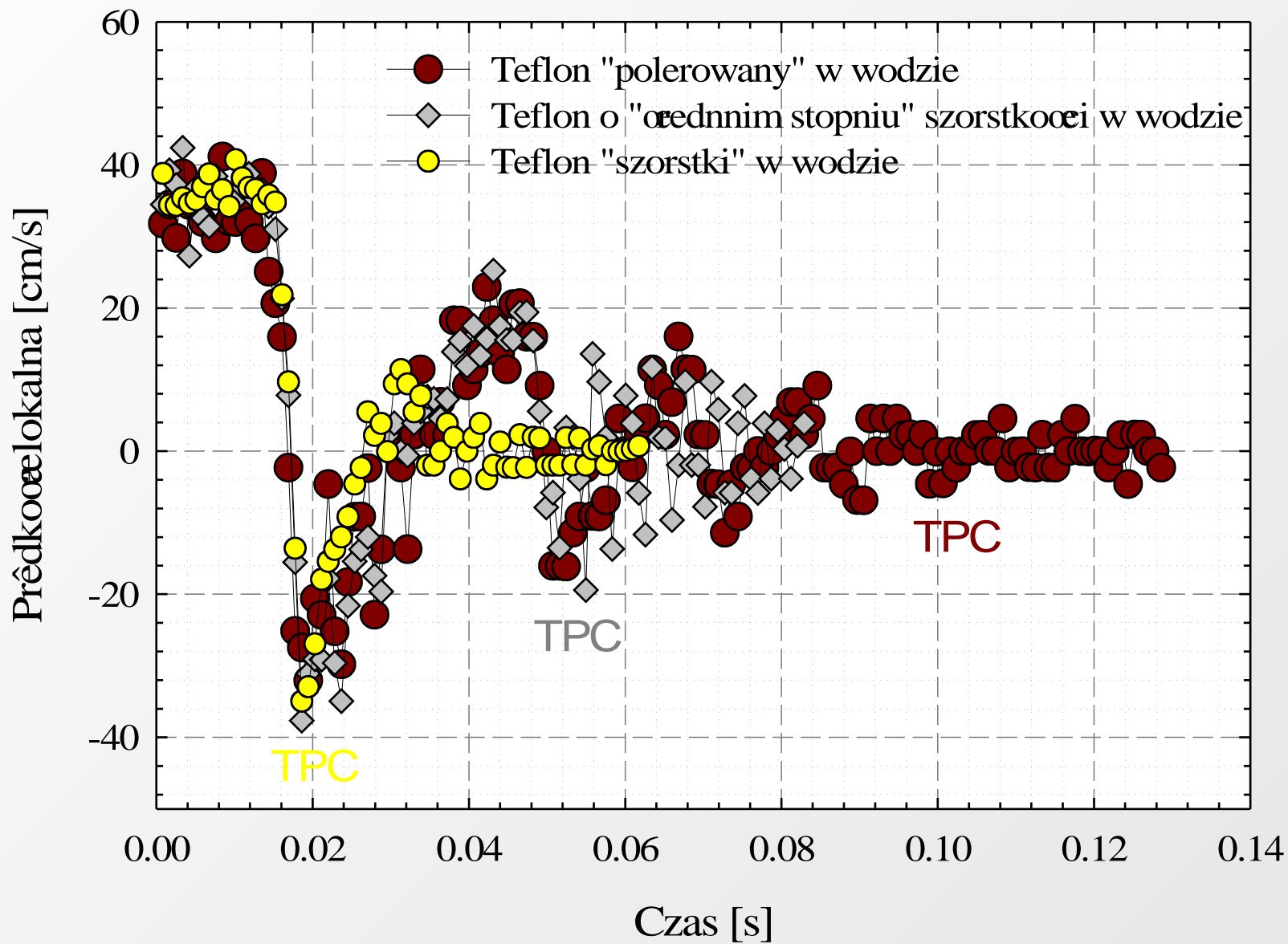
Teflon „polerowany” w wodzie



Teflon o „średnim stopniu” szorstkości w wodzie



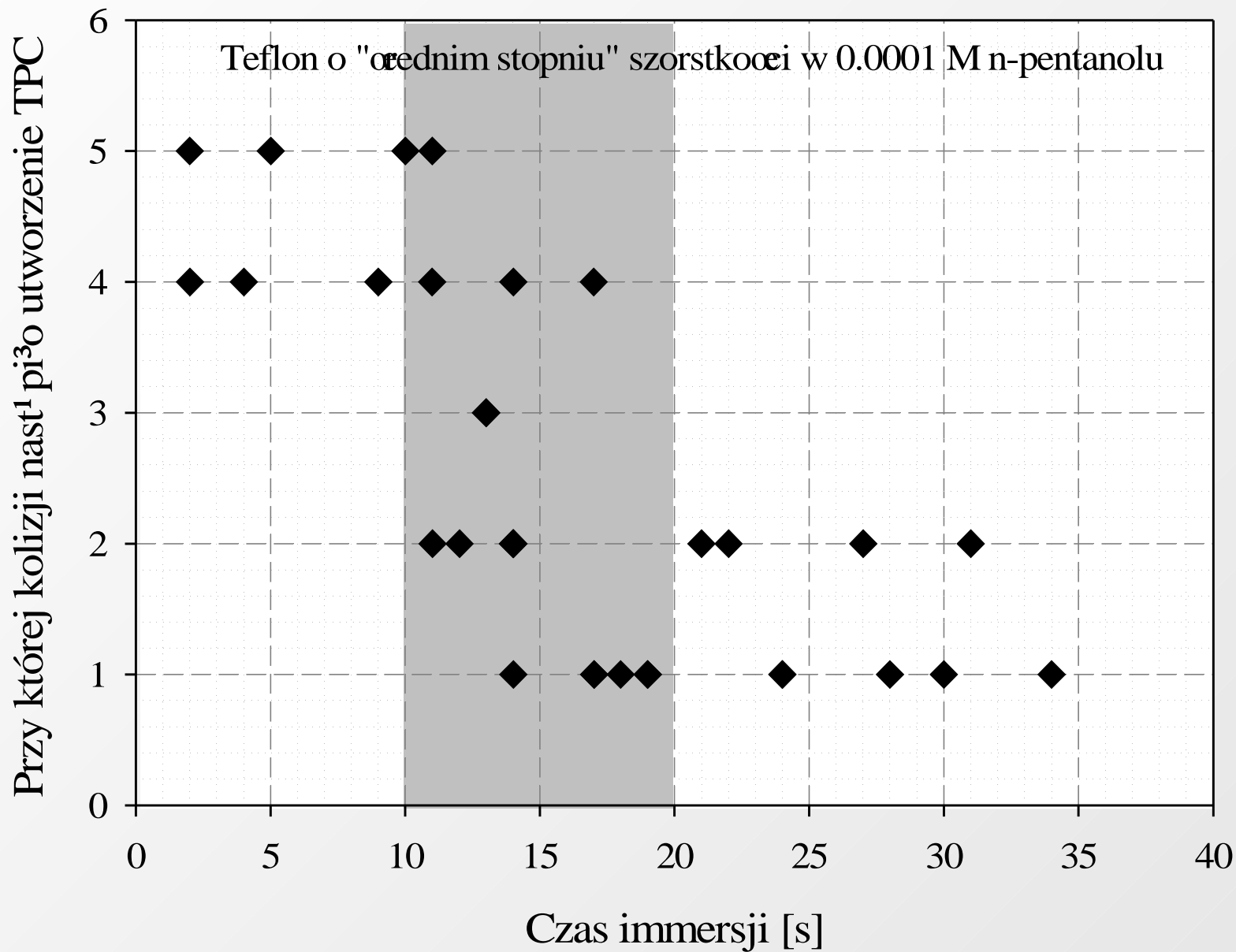
Teflon „szorstki” w wodzie

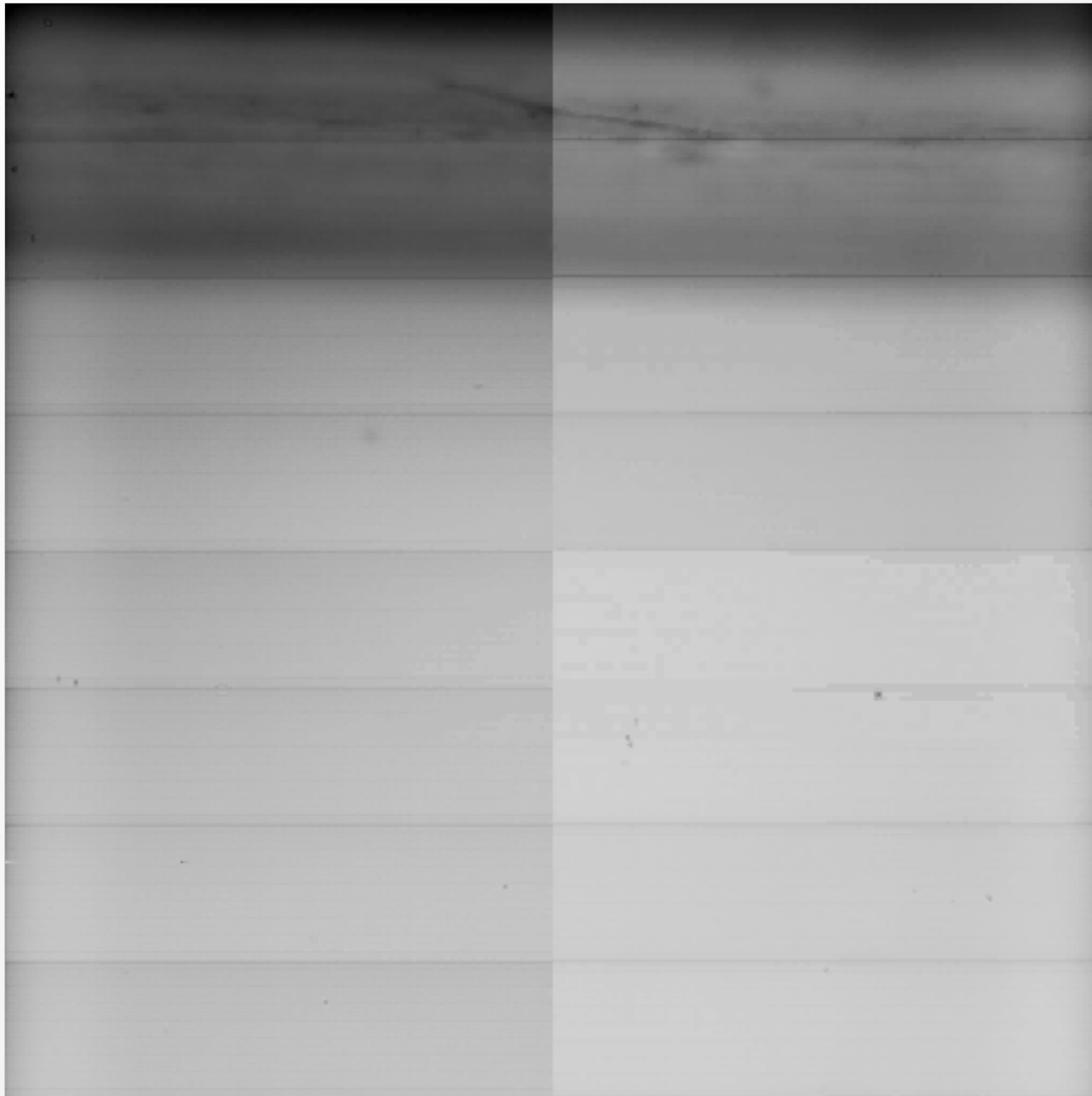


ObecnoŚĆ submikroskopowych baniek na powierzchni hydrofobowej ułatwia powstawania TPC

Zjawiska dynamiczne - rozrzuty, niska powtarzalnoŚĆ

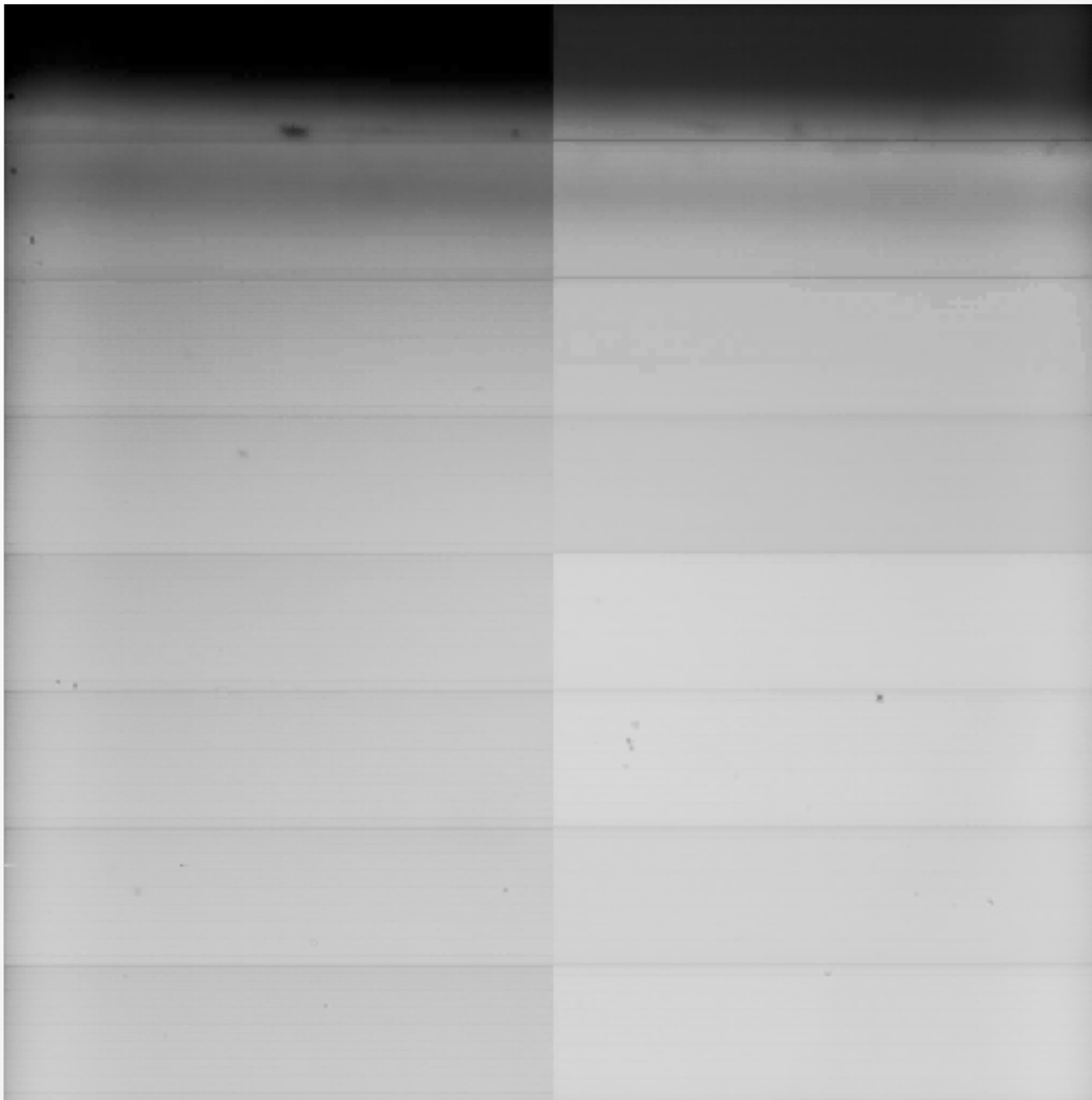
StwierdziliŚmy, że czas imersji jest istotnym parametrem, najprawdopodobniej dłuŹszy czas imersji oznacza większe prawdopodobieństwo nukleacji gazu na powierzchniach hydrofobowych.





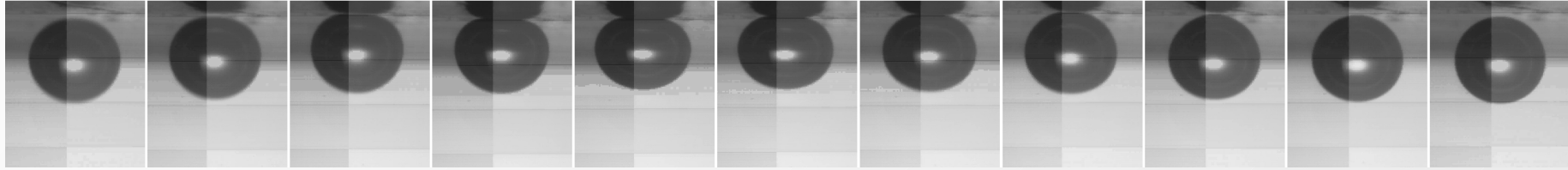
0.00003 M n-oktanol/
teflon o „średnim
stopniu” szorstkości
czas immersji 7s

Zwolnione 100 razy

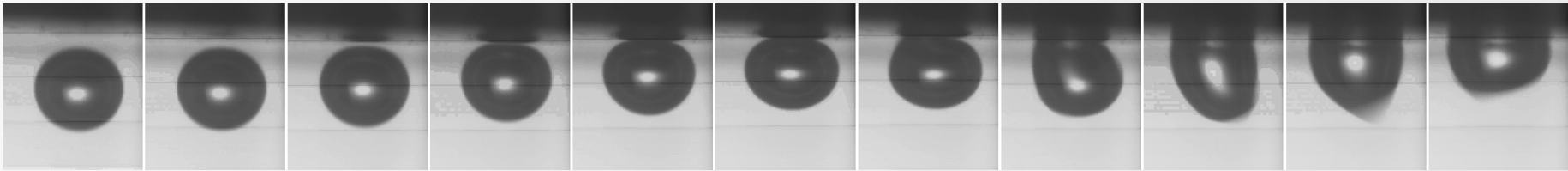


0.00003 M n-oktanol/
teflon o „Średnim
stopniu” szorstkości
czas immersji 39 s

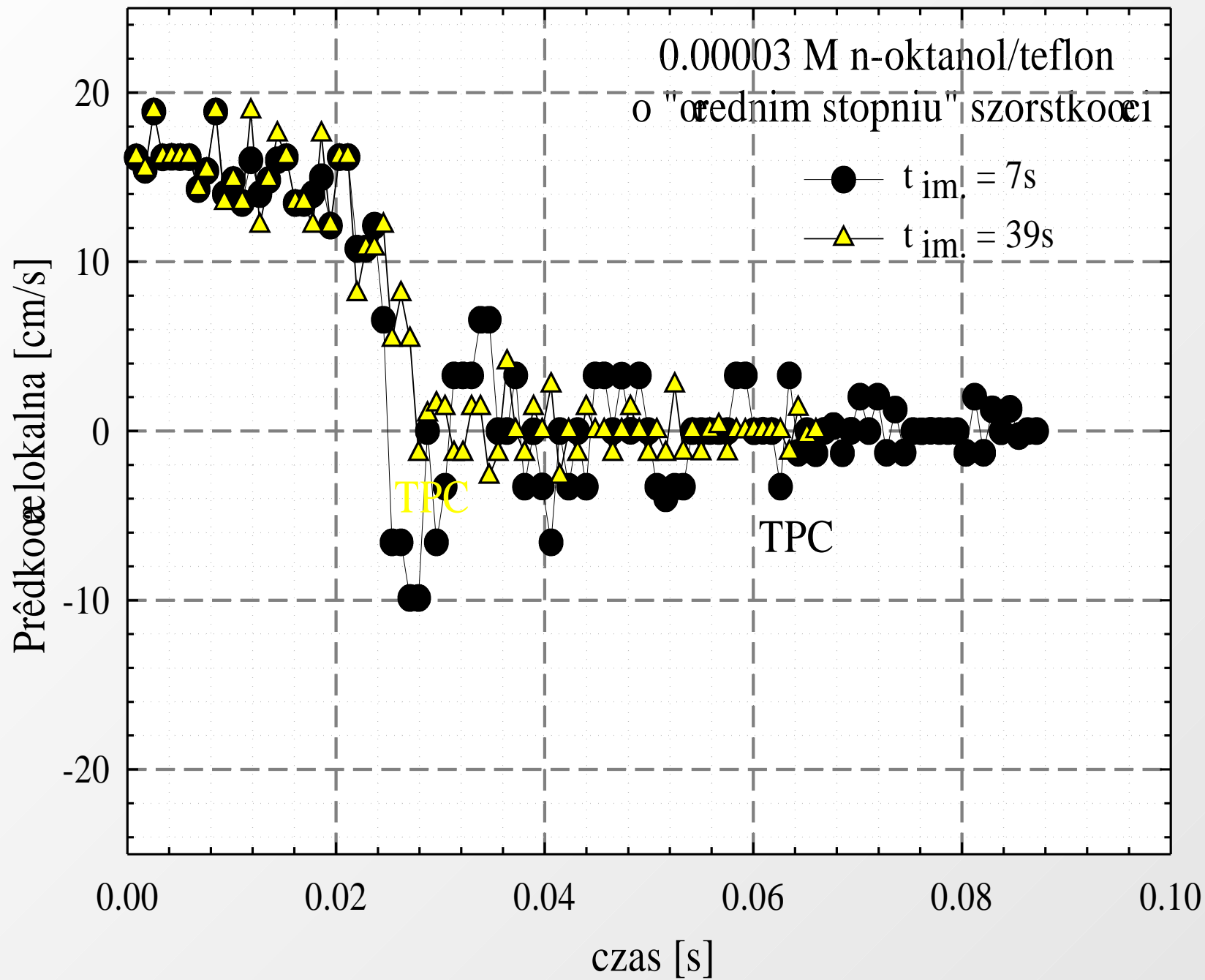
Zwolnione 100 razy



Teflon o „średnim stopniu” szorstkości w 0.00003 M n-oktanolu, czas immersji 7 s



Teflon o „średnim stopniu” szorstkości w 0.00003 M n-oktanolu, czas immersji 39 s



Dlaczego???

Prawdopodobnie wydłużenie czasu ekspozycji powierzchni hydrofobowej w roztworze zwiększa prawdopodobieństwo nukleacji i koalescencji nano – i mikro – pęcherzyków na niej

Więcej i większe pęcherzyki – większe prawdopodobieństwo że TPC wystąpi już podczas I-szej, II-giej kolizji

Podsumowanie

- * W wodzie nawet na tak modelowo hydrofobowej powierzchni jaką jest teflon przyczepienie pęcherzyka nie zawsze następuje podczas pierwszej kolizji
- * Szorstkość powierzchni hydrofobowych jest czynnikiem sprzyjającym przyczepieniu bańki i powstaniu TPC
- * Mikro- i nano- pęcherzyki obecne na powierzchni ułatwiają przyczepienie bańki do powierzchni

Podsumowanie

Obecność SPA powoduje:

- * Obniżenie prędkości granicznej bańki dochodzącej do powierzchni
- * Zmiany w kinetyce powstawania TPC
- * Zmiany w ilości i wielkości mikropęcherzyków obecnych na powierzchni

Podziękowania:

Marta BARAŃSKA

Marcel KRZAN

Lilianna SZYK-WARSZYŃSKA

Piotr WARSZYŃSKI

Dziękuję Państwu za uwagę !

Energia kinetyczna zamieniana jest w energię powierzchniową związaną ze zwiększeniem powierzchni międzyfazowej.

Otrzymane wyniki potwierdzają hipotezę że odbicia bańki od powierzchni międzyfazowej w czystych cieczach spowodowane są wzrostem swobodnej energii układu (związanej ze zwiększeniem powierzchni międzyfazowej) kosztem wydatku energii kinetycznej zderzającej się z powierzchnią bańki.

Time-scale of the TPC formation is 3-5 ms

We can estimate an average thickness of the asymmetric thin liquid film prior to its rupture. Thinning of the circular plane parallel film between a solid wall (non-slip conditions) and free surface (full mobility) (Scheludko equation):

$$\frac{d\left(\frac{1}{h^2}\right)}{dt} = \frac{16}{3\eta R_F^2} \Delta P$$

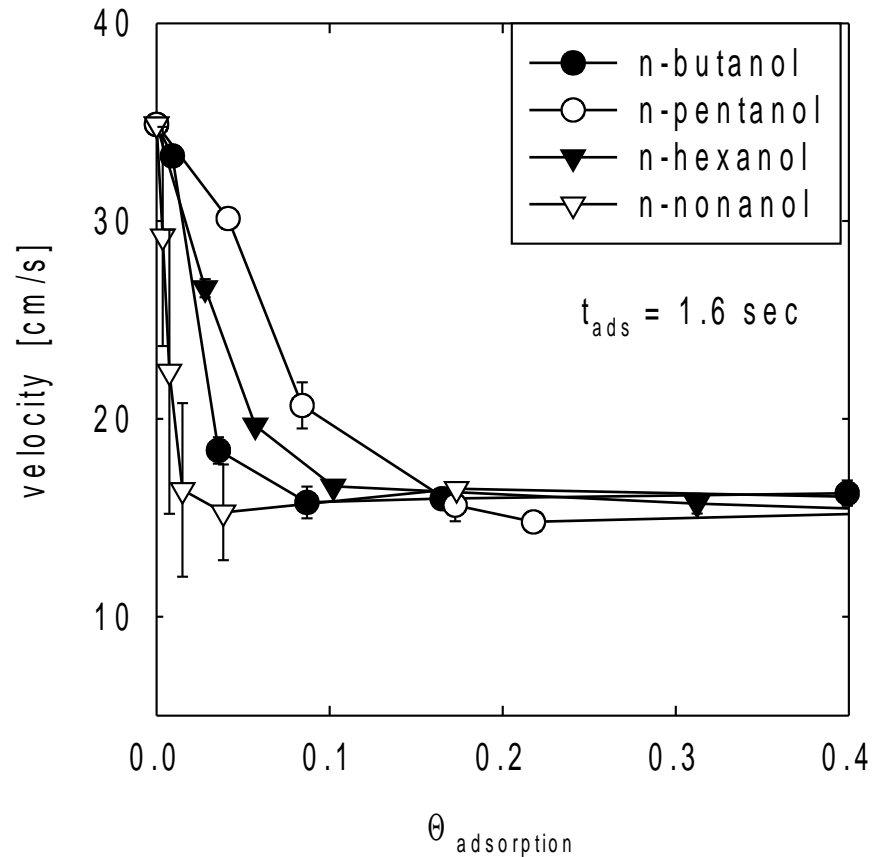
For the bubble radius $R_B = 0.075$ mm, $\sigma_{eq} = 72.7$ mN/m,
 $g = 9.81$ m/s², $\eta = 0.001$ N s m⁻²

Thickness of the liquid film = 2.1 μ m

Roztwory SPA:

- SPA adsorbuje się na powierzchniach międzyfazowych (powierzchnia roztworu i bańki)
- obecność warstwy adsorpcyjnej stabilizuje cienkie filmy ciekłe
- czas życia bańki jest dłuższy w wyniku podwyższonej stabilności powstającego filmu pianowego

Terminal velocities



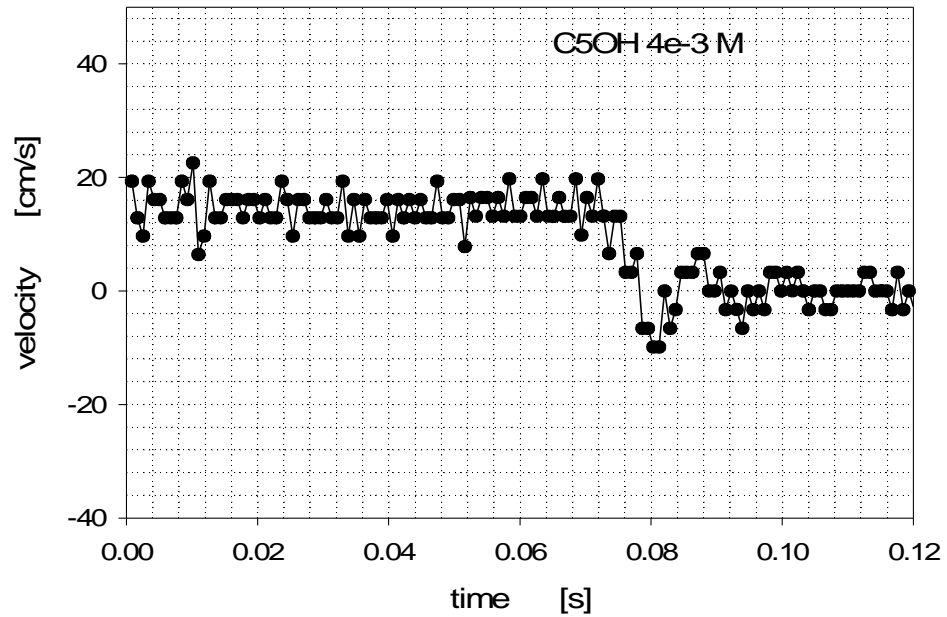
2 -17% is minimum n-alkanol adsorption coverage needed to immobilize the bubble interface

Prędkość pierwszego uderzenia

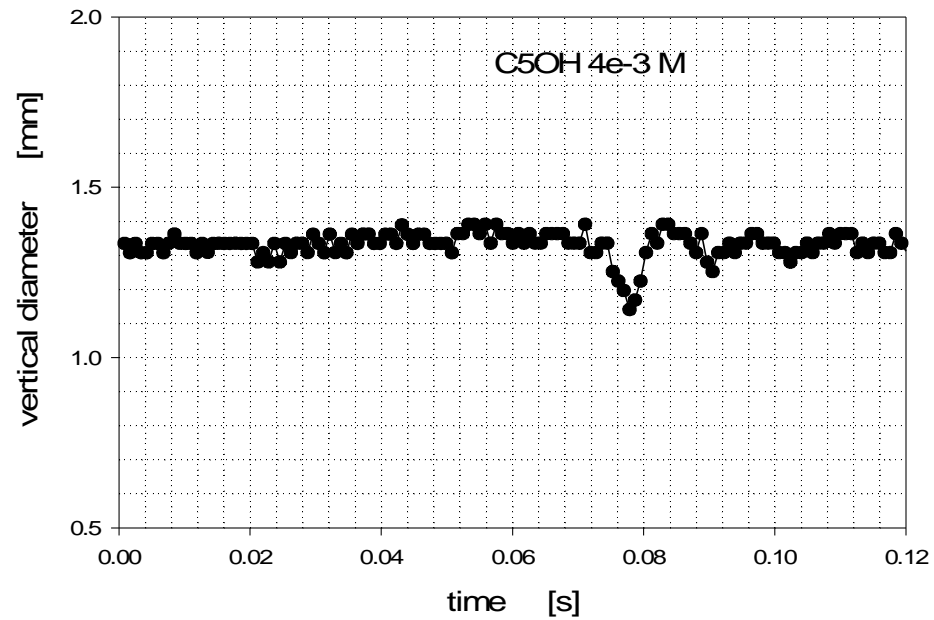
- równa **prędkości granicznej** bańki
- stała do momentu deformacji powierzchni roztworu
(nie występują tzw. “wall effects”)

W każdym **kolejnym cyklu ”uderzenie-odbicia”**

- **prędkość maleje**
- **pulsacje kształtu zmniejszają się**



$$\Theta_{\text{eq.}} = 0.17$$



Ze wzrostem stężenia SPA:

- prędkości bańki maleją
- amplituda odbić zmniejsza się
- pulsacje kształtu bańki zmniejszają się

AmOH 0.001 M

prędk. 1 uderz. = 30 cm/s,

1 odbicie = 26 cm/s \Leftrightarrow max odl. = 2.4mm

AmOH 0.004 M

prędk. 1 uderz. = 14.5 cm/s,

1 odbicie = 10 cm/s \Leftrightarrow max odl. = 1.5 mm

Jaki jest mechanizm działania SPA?

Bańka dopływająca do powierzchni roztworu
nie zostaje unieruchomiona i nie pęka natychmiast

Odbicia i gwałtowne pulsacje kształtu ($t < 1\text{ms}$)
poprzedzają zatrzymanie bańki i utworzenie filmu pianowego

Gwałtowne pulsacje kształtu -
dowód, że na tak szybko deformowanej powierzchni
pokrycia adsorpcyjne są bardzo różne od równowagowych .

Ten fakt, tj. *brak równowagowych pokryć adsorpcyjnych*
powinien być zawsze uwzględniany w dyskusji
mechanizmu powstawania i stabilności różnych układów
dyspersyjnych (np. piany, emulsje).

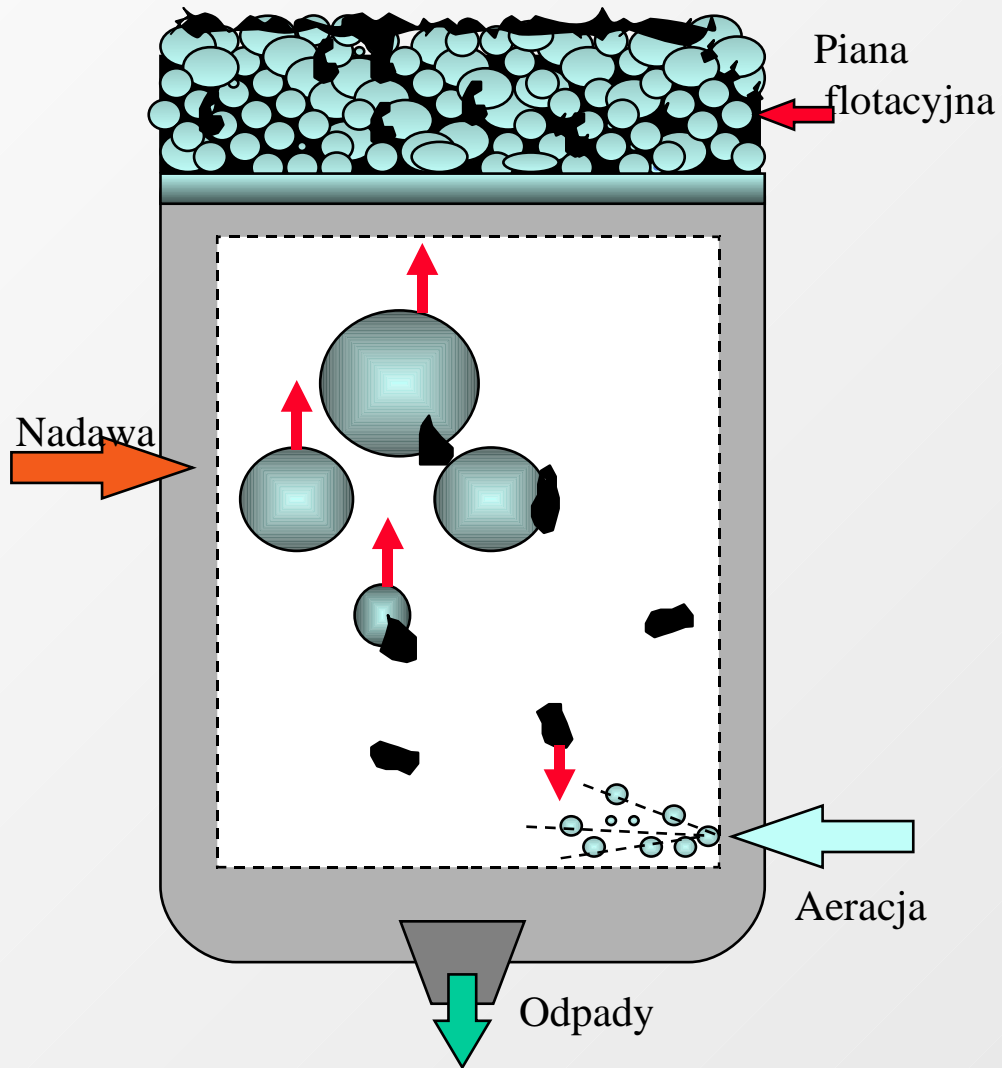
Powierzchnia międzyfazowa ciecz/ciało stałe

Rozerwanie filmu zwilżającego powierzchni ciała stałego -
warunek konieczny dla powstania agregatu bańka-ziarno
i zajścia flotacji

Kolizje i powstanie kontaktu trójfazowego

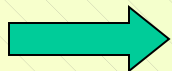
Flotacja – rozdział składników zawiesiny
*jedno z największych przemysłowych zastosowań
fizykochemii powierzchni*

FLOTACJA



Podsumowanie:

- powstawanie układów dyspersyjnych jest procesem dynamicznym któremu towarzyszą wysokiej częstotliwości deformacje powierzchni międzyfazowych

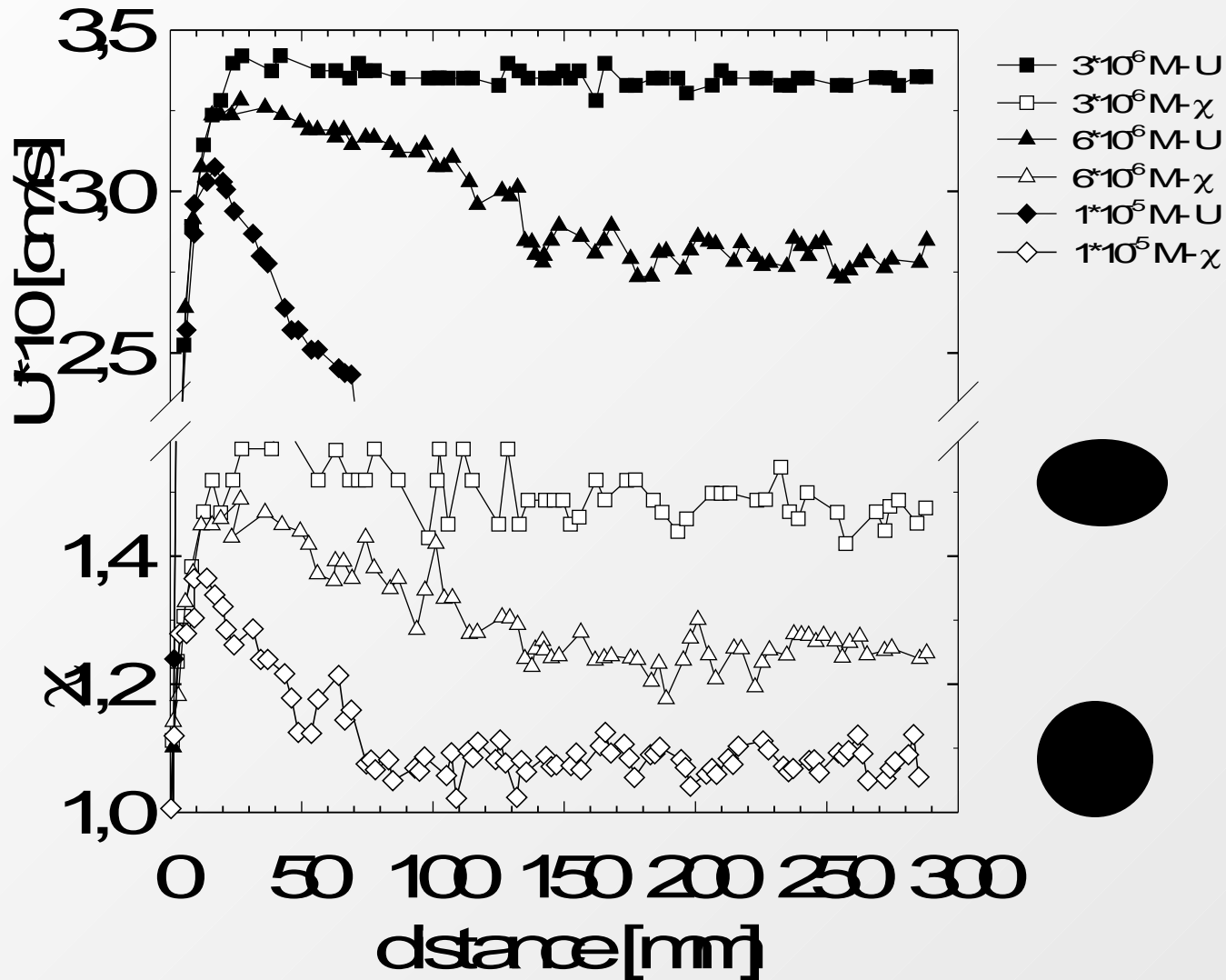


brak równowagi adsorpcyjnej

W dyskusji mechanizmów powstawania i stabilności układów dyspersyjnych należy pamiętać i brać pod uwagę że wielkość sił stabilizujących jest determinowana przez stan warstwy adsorpcyjnej (najczęściej nierównowagowe pokrycia)

Wzajemna wielkość i rola różnych sił może ulegać zmianom w zależności od warunków tworzenia i istnienia cienkich filmów ciekłych

Deformacje χ [d_h / d_v] - kwas n-octylowy + 0.003M HCl



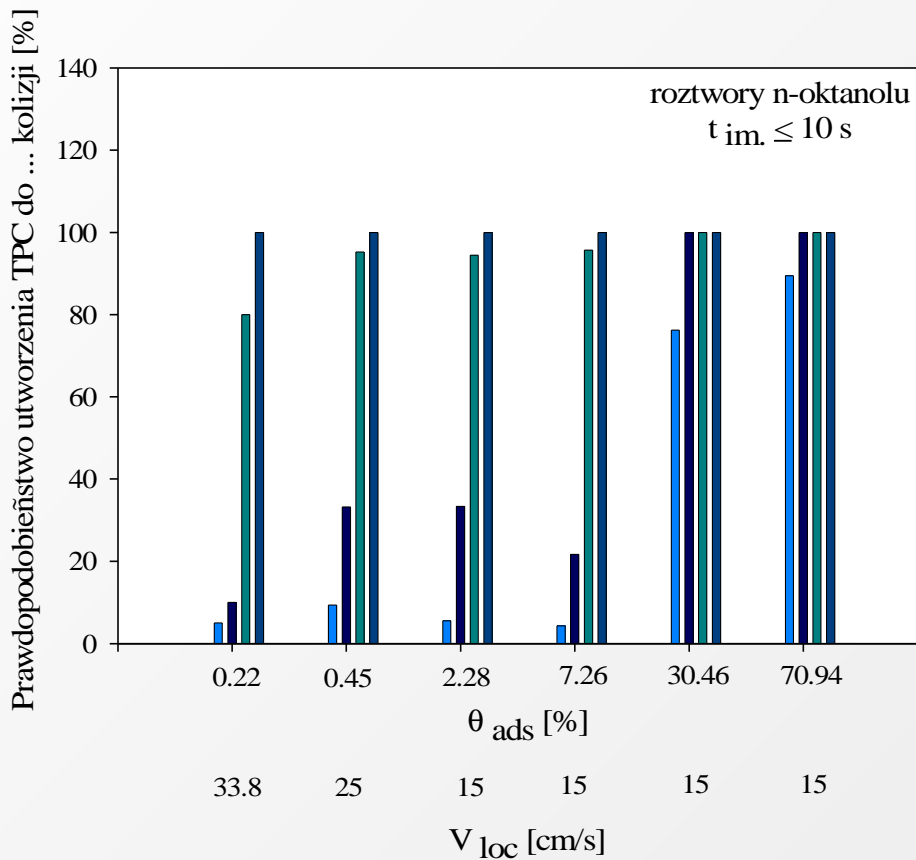
Siły stabilizujące cienkie filmy ciekłe:

- siły ciśnienia rozdzielającego - disjoining pressure
(elektrostatyczne, van der Waalsa, strukturalne, etc.)
- lepkość (objętościowa i powierzchniowa)
- elastyczność powierzchniowa (gradienty napięć powierzchniowych)

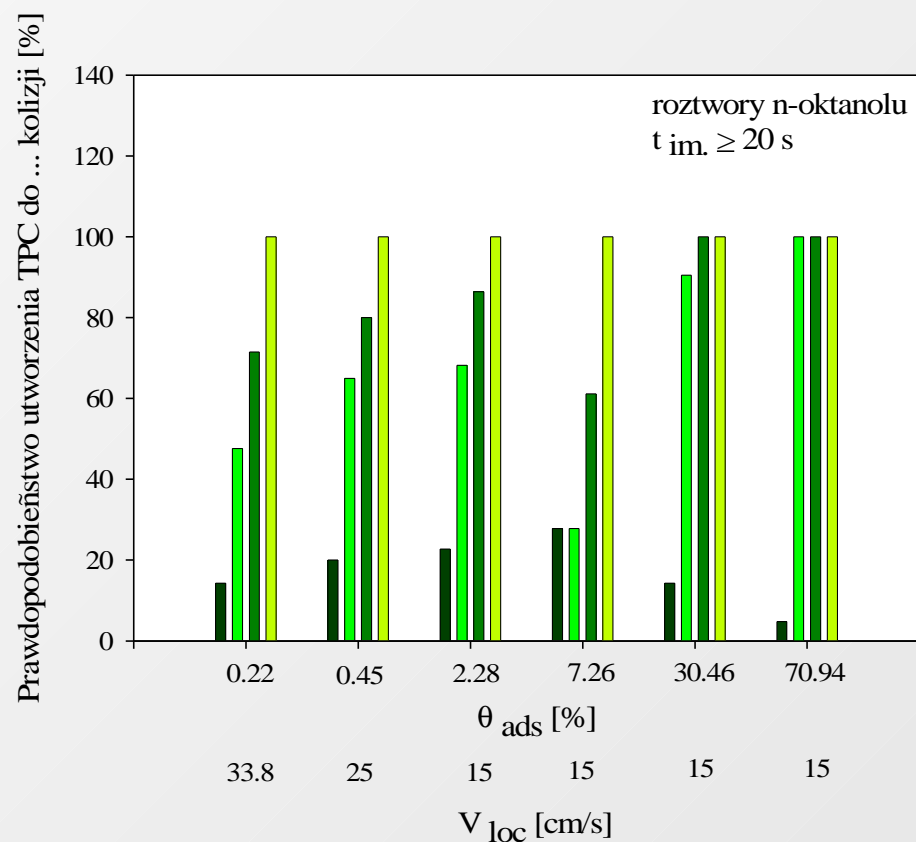
Rola i wielkość różnego rodzaju sił może zmieniać się na różnych etapach powstawania i istnienia układów dyspersyjnych i może być zależna od warunków zewnętrznych i wewnętrznych układu

Rortwór	Stężenie [mol/dm ³]	$\theta_{\text{ads.}}$ [%]	Przyczepienie [%]											
			Czas immersji $t_{\text{exp.}} \leq 10$ s						Czas immersji $t_{\text{exp.}} \geq 20$ s					
			I kolizja	II kolizja	III kolizja	IV kolizja	V kolizja ↑	Liczba eksper	I kolizja	II kolizja	III kolizja	IV kolizja	V kolizja ↑	Liczba eksper
n-pentanol	1· 10 ⁻⁴	0.42	-	-	-	50	50	4	54.5	45.5	-	-	-	11
	5· 10 ⁻⁴	2.05	-	-	50	50	-	2	50	50	-	-	-	4
	2· 10 ⁻³	8.40	-	-	-	100	-	8	50	37.5	-	12.5	-	8
	5· 10 ⁻³	21.80	4.8	-	4.8	90.4	-	21	57.7	23.1	11.5	7.7	-	26
	1· 10 ⁻²	43.10	4.8	66.7	28.5	-	-	21	42.1	52.6	5.3	-	-	19
n-hexanol	3· 10 ⁻⁵	0.42	-	22.8	9.1	54.5	13.6	22	16.7	50	5.6	27.7	-	18
	2· 10 ⁻⁴	2.8	19	38	28.7	14.3	-	21	36.8	47.4	10.5	5.3	-	19
	6· 10 ⁻⁴	8.74	9.1	9.1	18.2	50	13.6	22	22.2	55.6	16.7	5.5	-	18
	1.5· 10 ⁻³	23.11	5	30	65	-	-	20	30	65	5	-	-	20
	3· 10 ⁻³	46.85	-	73.7	26.3	-	-	19	19	81	-	-	-	21
	5· 10 ⁻³	67.36	-	85.7	14.3	-	-	21	5.3	94.7	-	-	-	19
n-heptanol	1· 10 ⁻⁵	0.60	4.5	9.2	54.6	31.8	-	22	33.3	50	16.7	-	-	18
	6· 10 ⁻⁵	2.34	23.8	33.3	19.1	23.8	-	21	73.7	26.3	-	-	-	19
	2· 10 ⁻⁴	8.10	9.5	-	42.9	47.6	-	21	42.1	10.5	15.8	31.6	-	19
	5· 10 ⁻⁴	21.64	10	35	35	20	-	20	25	55	10	10	-	20
	1· 10 ⁻³	45.48	5	90	5	-	-	20	35	65	-	-	-	20
	1.5· 10 ⁻³	63.74	-	90.5	9.5	-	-	21	5.3	94.7	-	-	-	19
n-oktanol	3· 10 ⁻⁶	0.22	-	5.3	73.7	21	-	19	14.3	33.3	23.8	28.6	-	21
	6· 10 ⁻⁶	0.45	-	9.5	23.8	66.7	-	21	20	45	15	20	-	20
	3· 10 ⁻⁵	2.28	-	5.6	27.8	66.6	-	18	22.7	45.5	18.2	13.6	-	22
	9· 10 ⁻⁵	7.26	-	4.3	17.4	78.3	-	23	27.8	-	33.3	38.9	-	18
	3· 10 ⁻⁴	30.46	-	76.2	23.8	-	-	21	14.3	76.2	9.5	-	-	21
	6· 10 ⁻⁴	70.94	-	89.5	10.5	-	-	19	4.8	95.2	-	-	-	21

Wpływ pokrycia adsorpcyjnego na prawdopodobieństwo utworzenia TPC



- do I-szej kolizji
- do II-giej kolizji
- do III-ciej kolizji
- do IV-tej kolizji
- do V-tej kolizji



- do I-szej kolizji
- do II-giej kolizji
- do III-ciej kolizji
- do IV-tej kolizji