ماهنامه علمى پژوهشى

مهندسی مکانیک مدرس

mme.modares.ac.ir



بررسی تجربی یایدارسازی سوسیانسیون حاوی میکروذرات زیر کونیا با استفاده از روش هاله نانوذرات

هادي كرامتي 1 ، محمد حسن سعيدي $^{2^*}$ ، محمد ضابطيان 8

1- كارشناس ارشد، مهندسی مكانیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

2- استاد، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

3- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

' تهران، صندوق پستى saman@sharif.edu ،11155-9567

| چکیدہ | اطلاعات مقاله |
|---|---|
| بسیاری از فرایندهای صنعتی در مراحل میانی تولید، محصول نهایی یا پسماند، شامل سوسپانسیون میباشند. ناپایداری سوسپانسیونها مشکل عمده فرایندهای حاوی سوسپانسیون است. کار حاضر نتیجه یک تحقیق آزمایشگاهی است که به بررسی اثر هاله نانوذرات سیلیکا بر پایدارسازی سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا پرداخته است. تأثیر رفتار الکترواستاتیکی میکروذرات و نانوذرات بر میزان عملکرد روش پایدارسازی با هاله نانوذرات تحت آزمایش قرار گرفته است. برای سنجش پایداری سوسپانسیونها از آزمایش کدورت استفاده شده است. کدورت سوسپانسیون میکروذرات، قبل و بعد از افزودن نانوذرات، در پیاچهای مختلف سنجیده شده است. نتایچ آزمایش کدورت نشان میدهد که افزودن نانوذرات به سوسپانسیون حاوی میکروذرات، در تمام مقادیر پیاچ باعث افزایش پایداری میشود. این پایداری به تشکیل هاله نانوذرات به دور میکروذرات به سوسپانسیون حاوی میکروذرات، در تمام مقادیر پیاچ باعث افزایش پایداری میشود. این پایداری به تشکیل هاله نانوذرات به دور میکروذرات به برمی گردد که توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده است. هاله نانوذرات به تشکیل هاله نانوذرات به دور میکروذرات بار برمی گردد که توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده است. هاله نانوذرات به دواند واندر و افزایش بار بیش ترین پایدارسازی هنگامی رخ می دهد که میکروذرات زیر کونیا در نقطه ایزوالکتریک قرار دارند. وقتی میکروذرات دارای بار کم هستند، چاه بیش ترین پایدارسازی هنگامی رخ می دهد که میکروذرات زیر کونیا در نقطه ایزوالکتریک قرار دارد. وقتی میکروذرات دارای بار کم هستند، چاه پتانسیلی اطراف آن ها عمیق تر است و نانوذرات بیشتری تشکیل هاله را می دهند. کمترین پایدارسازی نیز هنگامی رخ می دهد که میکروذرات و نانوذرات از نوع دافعه باشند. | مقاله پژوهشی کامل دریافت: 11 آذر 1393 پذیرش: 26 یهمن 1393 ارائه در سایت: 15 فروردین 1394 موسپانسیون میکروذرات هاله نانوذرات پایداری کدورت پتانسیل زتا |

Experimental analysis on stabilization of zirconia microparticles suspension using nanoparticle halo mechanism

Hadi Keramati¹, Mohammad Hassan Saidi^{1*}, Mohammad Zabetian²

1- Department of Mechanical Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran 2- Department of Mechanical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

* P.O.B. 11155-9567 Tehran, Iran, saman@sharif.edu

ARTICLE INFORMATION

Stability

Turbidity

ABSTRACT

Original Research Paper Received 22 November 2014 Accepted 15 February 2015 In many industrial processes, in the middle stages of production, the final product or residuals contain aqueous suspensions. The instability of suspensions is one of the main challenges towards the mentioned processes. The present study is the result of an experimental investigation that Available Online 04 April 2015 analyzed the effect of nanoparticles on the stabilization of microsuspension. The effect of electrostatic behavior of micro and nanoparticles on the performance of the stabilization method Keywords by generation of nanoparticle halos was studied experimentally. The turbidity of microparticle Microparticle Suspension Nanoparticle Halo suspension was measured before and after addition of nanoparticles at different electrostatic conditions. The results of experiments show that for all situations, the addition of nanoparticles increases the repulsive force between particles. The pertinent stability is due to the formation of Zeta Potential nanoparticle halos, which have been observed experimentally. Nanoparticle halos decrease the Wan der Waals attractive force and increase the electrostatic charge of microparticles, consequently increasing the stability of the resultant suspension. The strength of the stability varies with difference in electrostatic situations due to the difference in the electric charge. When microparticles have relatively low electric charge, the potential sink around them is deeper and thus more nanoparticles form halos. The minimum stabilization also occurs when the microparticles have relatively high electric charge that increases the repulsive force between micro and nanoparticles.

داروسازی، پلیمر و سرامیک کاربرد گستردهای دارد. به همین علت پایداری سوسیانسیونها در شرایط مختلف فیزیکی و شیمیایی اهمیت مییابد [2،1].

1- مقدمه

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

سوسپانسیون حاوی میکروذرات، در بسیاری از صنایع مانند صنایع رنگ،

H. Keramati, M.H. Saidi, M. Zabetian, Experimental analysis on stabilization of zirconia microparticles suspension using nanoparticle halo mechanism, Modares Mechanical Engineering, Vol. 15, No. 5, pp. 81-88, 2015 (In Persian)

افزودن مواد متفاوت برای جلوگیری از تجمع و تهنشینی و در اصطلاح افزایش پايداري سوسپانسيون در چند دهه اخير مورد بررسي قرار گرفته است [4.3].

مفهوم هاله نانوذرات به عنوان یک مکانیزم جدید در پایدارسازی سوسپانسیون حاوی میکروذرات برای نخستین بار در سال 2001 و توسط توهور و همکاران معرفی شد [5]. در این مطالعه نانوذرات زیرکونیا با بار بسیار زياد درون سوسپانسيون ميكروذرات سيليكا با بار ناچيز(پي چ برابر با 1/5) قرار گرفتند. مشاهده شد که نانوذرات زیرکونیا هالهای پیرامون میکروذرات سیلیکا ایجاد میکنند. عکسبرداری انعکاس زاویه¹ نشان داد که نانوذرات زیر کونیا به فاصله طول دیبای از سطح میکروذرات قرار می گیرند. این عمل باعث میشود تا نیروی جاذبه واندروالس بین میکروذرات کاهش یابد. در ابتدا دلیل این پدیده بار زیاد نانوذرات و نیروی دافعه کلمبی بین آنها پیشنهاد شد، اما بعدها چان و همکاران [6] نشان دادند که نانوذرات با بار کم نیز تشکیل هاله به دور میکروذرات می دهند. هانگ و ویلینگ [7] نشان دادند هنگامی که نانوذرات دارای بار زیاد هستند، پتانسیل زتای میکروذرات در حضور هاله نانوذرات افزایش می یابد. افزایش پتانسیل زتا نیز باعث افزایش پایداری میشود. آزمایش پتانسیل زتا نشان داد که با افزایش کسر حجمی نانوذرات موجود در سوسپانسیون دوتایی²، پتانسیل زتای میکروذرات افزایش مىيابد [8].

نیروی وارد در اثر برهم کنش صفحه سیلیکا و یک میکروذره تنهای سیلیکا در حضور نانوذرات نیز اندازه گیری و تحلیل شده است. شکل 1 نشان میدهد که در ابتدا با افزودن کسر حجمی بسیار کم نانوذرات، نیروی بین میکروذره و صفحه سیلیکا از نوع جاذبه است. منفی بودن نیرو نشان میدهد که نیروی جاذبه واندروالس، نیروی غالب است. با افزودن کسر حجمی مناسب نانوذرات، نیروی بین میکروذره و صفحه سیلیکا مثبت میشود. نیروی دافعه بین صفحه و میکروذره سیلیکا با بالا رفتن کسر حجمی نانوذرات زیرکونیا افزايش مييابد [4].

در بیشتر تحقیقات انجام شده از میکروذرات سیلیکا و نانوذرات زیرکونیا برای بررسی روش پایدارسازی با هاله نانوذرات استفاده شده است. نشان داده شد که نانوذرات زیرکونیا با یتانسیل زتای کم نیز می توانند روی سطح ميكروذرات سيليكا با پتانسيل زتاى زياد جذب شوند (پياچ برابر با 5) و تشكيل هاله نانوذرات را بدهند [6].



[7] شکل 1 تغییرات نیروی بین میکروذرات در حضور کسر حجمی (φ) متفاوت نانوذرات

مطالعاتی نیز روی تأثیر اندازه میکروذرات و نانوذرات روی میزان کارایی روش پایدارسازی هاله نانوذرات انجام شده است. چان و لویز [9] طی یک تحلیل عددی با تغییر اندازه میکروذرات و نانوذرات، نیروی برهم کنش بین میکروذرات در حضور نانوذرات را بررسی کردهاند. نشان داده شده است که هرچه تفاوت اندازه میکروذرات و نانوذرات بیشتر باشد، جذب سطحی بیشتر اتفاق میافتد و در نتیجه نیروی دافعه بین میکروذرات بیشتر خواهد شد [9].

مشاهدات تجربي نشان ميدهد كه با افزايش كسر حجمي نانوذرات بيش از یک مقدار بهینه، ناپایداری اتفاق میافتد [10]. ناپایداری مشاهده شده به اهمیت یافتن نیروی تخلیه³ نسبت داده می شود. نیروی تخلیه ناشی از فشار اسمتیک ذرات درون سوسیانسیون می باشد [11].

در بیشتر تحقیقات از میکروذرات سیلیکا و نانوذرات زیرکونیا یا پلی استایرن استفاده شده است و به ندرت از ذرات دیگر بهره برده شده است [15-10.8.6]. اغلب مطالعات به صورت پایهای بوده و به طریق عددی یا آزمایشگاهی به بررسی نیروی بین میکروذرات و صفحات پرداختهاند [14]. برخی از تحقیقات نیز پیرامون جذب سطحی نانوذرات زیرکونیا یا پلیاستایرن روى سطح صفحات و ميكروذرات سيليكا انجام شدهاند [16]. تا به حال تأثير هاله نانوذرات بر مسأله پایداری و تهنشینی به صورت کاربردی مورد بررسی قرار نگرفته است.

در تحقیق حاضر، میکروذرات زیرکونیا با چگالی بیش از دو برابر میکروذرات سیلیکا که پیش از این پایدار شده بود، توسط روشهاله نانوذرات یایدار شدهاند. در ادامه، میزان عملکرد روش هاله نانوذرات در شرایط متفاوت الکترواستاتیکی برای میکروذرات و نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است. با سنجش کدورت⁴ سوسپانسیون، قبل و بعد از افزودن نانوذرات و در پیاچهای مختلف، تأثیر بار میکروذرات و نانوذرات بر پایدارسازی سنجیده شده است. تأثير افزودن كسر حجمى نانوذرات بر ميزان پايدارى مخلوط دوتايى[°]مورد آزمایش قرار گرفته است.

2- مواد و تجهیزات مورد استفاده در آزمایشها

میکروذرات زیرکونیا که به عنوان ماده پایدار شونده استفاده شدهاند، از شرکت نانومواد تحقيقاتي⁶ خريداري شدهاند [17]. ميكروذرات از ميليونها نانوذره با قطر 40 نانومتر که به یکدیگر چسبیدهاند و از یکدیگر جدا نمی شوند، تشکیل شدهاند. میکروذرات زیرکونیا بیشتر از یک روز تحت هم زدن و حمام فراصوت ا قرار گرفتهاند، اما تغییری در متوسط اندازه ذرات مشاهده نشده است. قطر میانگین میکروذرات زیرکونیا توسط پردازش تصویر حاصل از ميكروسكوپ الكتروني روبشي⁸ و آزمون تفرق نور ديناميكي⁹، 2/97 ميكرومتر بدست آمده است.

برای اطمینان از جنس ذرات مورد استفاده، از آزمون طیفسنج پراش اشعه ایکس¹⁰ بهره برده شده است. نمونههای کار حاضر به صورت پودر خشک، تحت آزمون طيفسنج پراش اشعه ايكس قرار گرفتهاند. نتايج آزمون طيفسنج پراش اشعه ایکس برای میکروذرات زیرکونیا و نانوذرات سیلیکا به ترتیب، در شکلهای 2 و 3 آورده شده است. محور افقی مبین زاویه پراش¹¹ و محور عمودی مبین شدت پرتو ایکس دریافت شده در هر زاویه توسط سنجش گر است.

¹⁻ Scanning Angle Reflectometry

²⁻ Binary

³⁻ Depletion

⁴⁻ Turbidity

⁵⁻ Binary Mixture 6- US Research Nanomaterials

⁻ Ultrasonic Bath

⁸⁻ SEM(Scanning Electron Microscope)

⁹⁻ DLS (Dynamic Light Scattering)

¹⁰⁻ XRD (X-Ray Diffraction)

¹¹⁻ Diffraction



شکل 2 توزیع شدت اشعه ایکس برحسب زاویه پراش، مربوط به میکروذرات زیر کونیا



شکل3 توزیع شدت اشعه ایکس برحسب زاویه پراش، مربوط به نانوذرات سیلیکا

تحلیل این نمودار با استفاده از نرمافزار آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شده و از کتابخانه این نرمافزار ماهیت ماده مورد آزمایش زیرکونیا با معادله شیمیایی 2ro₂ و ساختار کریستالی مونوکلینیک¹ تشخیص داده شده است. چگالی میکروذرات **39**(**9**(**cm**³ و درصد خلوص آن بیش از **99%** میباشد. با استفاده از همین نرمافزار نمودار مربوط به نانوذرات سیلیکا، که از شرکت نانوپاسارگاد نوین خریداری شده است نیز تحلیل شده است. پیک مشاهده شده برای نانوذرات مربوط به مادهی سیلیکا با ساختار کریستالی هگزاگونال² و فرمول شیمیایی 2**03**بوده است. دلیل پهن شدن این پیک تکاندازه نبودن ذرات است. مقدار میانگین قطر نانوذرات با استفاده از نتایج آزمون طیفسنج پراش اشعه ایکس و محاسبات وابسته به معادلهی شر³ برابر 34 نانومتر بدست آمده است. محاسبات مربوط به معادله شرر نیز با استفاده از نرمافزار آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شده است. چگالی نانوذرات برابر 28 ازمونار آنالیز پراش پرتو ایکس

⁴ برای انجام آزمایشهای کدورتسنجی از دستگاه کدورتسنج سایبرسکن استفاده شده است [18]. عکسبرداری با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی⁵ صورت گرفته است. سنجش پتانسیل زتا با استفاده از زتاسنج شرکت مالورن⁶ انجام شده است [19]. دستگاه پیاچمتر دستی یا مدادی⁷ برای

مهندسی مکانیک مدرس، مرداد 1394، دورہ 15، شمارہ 5

تنظیم دقیق پیاچ سوسپانسیونها استفاده شده است.

3- روش آزمایش

برای بررسی میزان عملکرد روش پایدارسازی با استفاده از هاله نانوذرات، در شرایط الکترواستاتیکی متفاوت میکروذرات و نانوذرات، آزمایشها در پیاچهای متفاوت، از محدوده اسیدی تا بازی انجام شده است. پس از انجام یک سری آزمایشات اولیه و مشاهده دیداری، پی چ برابر با 3، 5، 6، 8، 10 و 11/5 به عنوان نقاط مورد آزمایش انتخاب شدند. پتانسیل زتای میکروذرات و نانوذرات در پی چهای مختلف اندازه گیری شده است تا رفتار الکترواستاتیک ذرات مشخص شود. برای سنجش میزان پایداری سوسپانسیون از آزمایش کدورت استفاده شده است.

واحد NTU⁸ برای گزارش کدورت در نظر گرفته شده است. هر چه NTU بیشتر باشد، کدورت و در نتیجه پایداری بیشتر است. سوسپانسیونها بلافاصله پس از آمادهسازی درون ظرف مخصوص دستگاه کدورتسنج ریخته شده و عمل دادهبرداری آغاز شده است. دستگاه تا پایان دادهبرداری ساکن نگه داشته میشود. برای اینکه بتوان مقایسه انجام داد، ابتدا سوسپانسیون میکروذرات و نانوذرات به تنهایی تحت آزمایش کدورت قرار گرفتند. برای نشان دادن افزایش پایداری سوسپانسیون حاوی میکروذرات در بلند مدت، مطابق با تحقیقات پیشین، نتایج آزمایش کدورت در طول 24 ساعت ثبت شدهاند [6]. بعد از آن، سوسپانسیون دوتایی میکروذرات و نانوذرات، تحت آزمایش کدورت قرار گرفتند. غلظت ذرات و پی چهای انتخاب شده، در ترمایشها یکسان میباشد تا مقایسه راحت تر صورت گیرد. برای رسیدن به

4- تهیه سوسپانسیونها

(1)

سوسپانسیونها با افزودن جرم مناسب میکروذرات و نانوذرات به آب مقطر آماده شدهاند. برای محاسبه مقدار ذرات مورد نیاز، از رابطه (1) استفاده شده است [20].

$$V_{\rm p} = \frac{N \cdot V_{\rm p}}{V}$$

در این رابطه φ_p کسر حجمی میکروذرات یا نانوذرات، N تعداد کل میکروذرات یا نانوذرات، V_p حجم هر ذره به تنهایی و V حجم سوسپانسیون است. بنابراین جرم مورد نیاز از حاصل ضرب چگالی هر نوع ذره در حجم کل ذرات مورد نیاز حاصل می شود.

برای اسیدی کردن سوسپانسیون، از محلول 0/1 مولار هیدروکلریک اسید⁹ و برای بازی کردن سوسپانسیون، از محلول 0/1 مولار سدیم هیدروکسید¹⁰ استفاده شده است. ابتدا با استفاده از محلولهای ذکر شده، مقطر به پی اچهای مورد نظر که در بخش روش آزمایش ذکر شده است، رسانده می شوند. پس از افزودن ذرات با توجه به تغییر در پی اچ، بار دیگر عمل تیتراسیون¹¹ روی سوسپانسیون انجام می شود تا به پی اچ مطلوب برگردانده شود.

مدت زمان و ترتیب مراحل در پراکنده کردن ذرات درون سوسپانسیون، با سعی و خطا بدست آمده است. برای اینکه تمام سوسپانسیونها به یکاندازه تحت آمادهسازی قرار گیرند، سوسپانسیونی که تنها حاوی میکروذرات است به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک قرار داده شده و سپس به مدت 1

Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-05-02

¹⁻ Monoclinic

²⁻ Hexagonal 3- Scherrer Equation

⁴⁻ CyberScan Turbidimeter TB1000

⁵⁻ JEOL JXA-840

⁶⁻ Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600

⁷⁻ AZ 8686 PH Pen

⁸⁻ Nephelometric Turbidity Unit 9- HCI

¹⁰⁻ NaOH

¹¹⁻ Titration

ساعت هم زده می شود. سوسپانسیونی که تنها حاوی نانوذرات است به مدت 2 ساعت در حمام فراصوت و سپس به مدت 6 ساعت هم زده می شود. برای تهیه سوسپانسیون دوتایی، ابتدا نانوذرات به فاز پیوسته اضافه میشوند و به مدت 1 ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفته و به مدت 5 ساعت هم زده میشوند. سپس مقدار محاسبه شده برای میکروذرات به سوسپانسیون نانوذرات اولیه اضافه می شود، مخلوط حاصل به مدت 1 ساعت در حمام اولتراسونیک و به مدت 1 ساعت هم زده می شود. در تمام فرایندها حمام اولتراسونیک با فرکانس 35 کیلوهرتز استفاده شده و دور همزن یکسان بوده است. بدین ترتیب یک فرایند آمادهسازی یکسان به سوسپانسیونها اعمال مى شود.

5- نتايج و بحث

5-1- سوسپانسيون حاوى ميكروذرات

یتانسیل زتای میکروذرات در یی چهای مختلف و در کسر حجمی × 6.86 5−10 در شکل 4 آورده شده است. خطا در آزمایش پتانسیل زتا به صورت انحراف معیار¹ توسط دستگاه گزارش می شود که در شکل به صورت نوار خطا نشان داده شده است. همان طور که از شکل 4 مشخص است، میکروذرات در پی اچهای کم، پتانسیل زتای مثبت دارند. پیاچ برابر با 5، نقطه ایزوالکتریک برای ذرات زیرکونیا میباشد و در پی اچ بیشتر از 5، ذرات زیرکونیا پتانسیل زتای منفی دارند.

پایداری سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا در پیاچهای مختلف و در دو غلظت متفاوت، توسط آزمایش کدورت اندازه گیری شده است. شکلهای 5 و 6 نتایج آزمایش کدورت مربوط به سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا در غلظت $^{-4}$ علظت $\varphi_{
m micro} =$ **1.098 × 10** نشان میدهند. در آزمایش کدورت با توجه به خطای دستگاه در محدوده مورد استفاده، انحراف معيار از معادله (2) حاصل مى شود.

SD = 0.04 × RN + 0.02 × NTU (2) در معادله (2)، SD معرف انحراف معيار و RN معرف عدد خوانده شده از دستگاه است. انحراف معیار به صورت نوار خطا² در نمودارها نشان داده شده است.



¹⁻ Standard Deviation 2- Error Bar







شكل 6 تغيير كدورت سوسپانسيون ميكروذرات زيركونيا با غلظت (بلند مدت) در پی چهای مختلف بر حسب زمان $\varphi_{\text{micro}} = 1.098 \times 10^{-4}$

شکلهای 7 و 8 هم نتایج آزمایش کدورت مربوط به سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا در غلظت $^{-5}$ **10 × \phi_{
m micro} = 6.86 × 10** مدت و بلندمدت نشان میدهند. دقت در شکلهای 5-8 نشان میدهد که در پیاچ برابر با 5، میکروذرات زیرکونیا کمترین کدورت و در نتیجه کمترین پایداری را دارند. این نتیجه با توجه به اینکه پیاچ برابر با 5، نقطه ایزوالکتریک برای ذرات زیرکونیا میباشد، قابل توجیه است. میکروذرات در پیاچ برابر با 5، درای بار ناچیز هستند و نیروی جاذبه واندروالس نیروی غالب بر سیستم ذرهای حاصل است. در نتیجه تجمع و تهنشینی زودهنگام اتفاق میافتد. در پیاچ برابر با 8، بیشترین پایداری در طول مدت 24 ساعت برای سوسپانسیون زیر کونیا ثبت شده است. شکل 4 نشان میدهد که در این نقطه میکروذرات بیشترین پتانسیل زتا را دارند و بیشترین پایداری نیز در این نقطه رخ میدهد. برای بقیه نقاط نیز میتوان گفت هرچه بار ذرات بیشتر باشد، یایداری بیشتری در طول زمان بدست آمده است. به طور مثال بار میکروذرات در پیاچ برابر با 10، بیشتر از پیاچ برابر با 6 بوده و در نتیجه کدورت بیشتری داشته است. هر چه بار ذرات بیشتر باشد، نیروی دافعه بین ذرات بیشتر بوده و ذرات یکدیگر را با شدت بیشتری دفع میکنند.

5-2- سوسپانسيون نانوذرات

آزمایش پتانسیل زتا از سوسپانسیون نانوذرات در کسر حجمی $^{-6}$ **0 × 0.** انجام شده است که نتایج آن در شکل 9 نمایش داده شده است. آزمایش پتانسیل زتا نشان میدهد که نانوذرات در محدوده مورد آزمایش کار حاضر، همیشه بار منفی دارند. به طور تقریبی میتوان گفت در پیاچهای مورد بررسی کار حاضر، بار منفی نانوذرات سیلیکا با پیاچ رابطه مستقیم دارد، یعنی هر چه پیاچ بیشتر شود، قدر مطلق بار نانوذرات هم بیشتر میشود.

سنجش پایداری سوسپانسیون نانوذرات نیز در مدت 24 ساعت پس از گذشت آمادهسازی انجام شده است. این آزمایش برای کسر حجمی نانوذرات برابر با $\phi_{nano} = 5.0 \times 10^{-4}$ انجام شده و نتایج آن در شکل 10 آورده شده است. شکل 10 نشان می دهد که هر چه بار نانوذرات بیشتر شود، کدورت بیشتر است.

5-3- مخلوط دوتایی میکروذرات و نانوذرات

پس از انجام آزمایشهای پتانسیل زتا و کدورت از سوسپانسیون میکروذرات و نانوذرات، مخلوط میکروذرات در حضور کسر حجمی⁴-10 × 5.0 = $\varphi_{
m nano}$ از نانوذرات مورد آزمایش قرار گرفتهاند.



شکل 7 تغییر کدورت سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا با غلظت $\phi_{micro} = 6.86 \times 10^{-5}$



(بلند مدت) در پیاچهای مختلف بر حسب زمان $\varphi_{
m micro}$ = 6.86 × 10⁻⁵



دو غلظت متفاوت از میکروذرات که کدورت آنها در عدم حضور نانوذرات اندازه گیری شده بود، برای ترکیب با نانوذرات در نظر گرفته شدهاند. شکل 11 و 12 به ترتیب نتایج آزمایش کدورت در کوتاه مدت و بلندمدت را برای مخلوط میکروذرات با کسر حجمی میکروذرات برابر با ^{4–10} × 10⁹⁸ = 9_{micro} و کسر حجمی نانوذرات برابر با ^{4–10} × 5.0 = 9_{nano} نمایش میدهند.

شکلهای 13 و 14 به ترتیب نتایج آزمایش کدورت در کوتاه مدت و بلندمدت را برای مخلوط میکروذرات با کسر حجمی میکروذرات برابر با $\varphi_{nano} = 5.0 \times 10^{-4}$ و کسر حجمی نانوذرات برابر با $^{+}$ 10 × 5.0 = φ_{nano} نمایش میدهند. نتایج نشان میدهد که وجود کسر حجمی $^{+}$ 10 × 5.0 = φ_{nano} از نانوذرات در سوسپانسیون میکروذرات، در تمام پی]چها باعث افزایش کدورت شده است. اما این افزایش در پی]چهای مختلف، متفاوت است. در پی]چ برابر با 8. که میکروذرات و نانوذرات دارای بار زیاد هستند، کمترین میزان پایدارسازی نتیجه شده است. در پی]چ برابر با 5. که میکروذرات دارای بار ناچیز و نانوذرات دارای بار نسبتا میکروذرات و انوذرات دارای بار زیاد هستند، کمترین میزان پایدارسازی نتیجه شده مناسبی هستند، بیشترین پایداری ثبت شده است. بار ناچیز میکروذرات دارای بار نسبتا میاربر با 5. احتمال قرار گرفتن نانوذرات را پیرامون میکروذرات افزایش میدهد. به دلیل برهم کنش ضعیف در این حالت نانوذرات به راحتی در چاه پتانسیلی سطح میکروذرات قرار گرفته و هاله نانوذرات را تشکیل میدهند.



شکل 11 تغییر کدورت مخلوط میکروذرات و نانوذرات بر حسب زمان و در کوتاه مدت با غلظت نانوذرات و میکروذرات ⁴⁻¹0 × 5.0 = _{nano} و ^{4−}01 × 1098 = φ_{micro}







شکل 13 تغییر کدورت مخلوط میکروذرات و نانوذرات درکوتاه مدت با غلظت نانوذرات و میکروذرات $^{-4}$ دا $\phi_{\rm naro}$ = 5.0 × 10⁻⁴ و $\phi_{\rm micro}$



شکل 14 تغییر کدورت مخلوط میکروذرات و نانوذرات بر حسب زمان در بلندمدت با غلظت نانوذرات و میکروذرات $^{-4}$ 10 × 10.5 = $\phi_{nano} = 5.0$ × 10⁻⁴

در پی اچ برابر با 5، پایداری قابل توجهی بدست آمده است. در هیچ یک از پژوهشهای پیشین میکروذرات زیرکونیا که دارای چگالی بسیار بالایی هستند با روش هاله نانوذرات پایدار نشدهاند. در پی اچ برابر با 8، که میکروذرات و نانوذرات دارای بار زیاد هستند، نیروی دافعه بین دو گونه باعث جلوگیری از نزدیک شدن نانوذرات به چاه پتانسیلی اطراف میکروذرات شده و هاله نانوذرات نازکتری تشکیل می شود و افزایش پایداری کمتری را سبب می شود. این نتایج با نتایج مرجع [10] که در آن جذب سطحی در شرایط مختلف الکترواستاتیکی بررسی شده است، مطابقت دارد.

با مقایسه مقدار کدورت در پی چ برابر با 6 و پی چ برابر با 11/5، قبل از افزودن نانوذرات می توان دریافت که تفاوت چندانی بین این دو شرایط از لحاظ پایداری وجود ندارد. شکلهای 11-14 نشان می دهند که مخلوط میکروذرات و نانوذرات نیز تفاوت قابل ملاحظهای در کدورت در این شرایط از خود نشان نمی دهند. این در حالی است که در پی چ برابر با 6، نانوذرات دارای پتانسیل زتای 70/97 و در پی چ برابر با 11/5، نانوذرات دارای بار معارای پتانسیل زتای 70/97 و در پی برابر با 11/5، نانوذرات دارای بار معارای پتانسیل زتای 70/97 و در پی به برابر با 11/5، نانوذرات دارای بار نانوذرات ایفا می کنند. می توان دریافت که بار میکروذرات نقش مهم تر و نانوذرات ایفا می کنند. با دقت در شکلهای 11-14 می توان دریافت که سوسپانسیونی که غلظت میکروذرات در آن بیشتر است، پایداری بیشتری را در حالت بهینه نشان می دهد. با افزایش غلظت میکروذرات، احتمال قرار گرفتن نانوذرات در چاه پتانسیلی میکروذرات افزایش و در نتیجه هاله نانوذرات و پایداری افزایش مییابد.

پایداری ناشی از وجود نانوذرات در سوسپانسیون میکروذرات به ایجاد هالهای از نانوذرات پیرامون میکروذرات نسبت داده می شود. عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی از وجود هاله نانوذرات در اطراف میکروذرات که در پیاچ برابر با 5، گرفته شده است، در شکل 15 نشان داده شده است. نانوذرات در چاه پتانسیلی سطح میکروذرات قرار می گیرند و تشکیل هاله را می دهند. هاله نانوذرات ایجاد شده به دور میکروذرات، باعث کاهش نیروی جاذبه واندروالس بین میکروذرات می شود. هاله نانوذرات سبب ایجاد یک بار مؤثر روی سطح میکروذرات نیز می شوند که در نتیجه آن نیروی الکترواستاتیک بین میکروذرات افزایش می یابد. بنابراین پایداری سوسپانسیون میکروذرات افزایش می یابد.



شکل 15 عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی از وجود هاله نانوذرات روی سطح میکروذرات



شکل 16 عکس سوسپانسیونهای (الف) حاوی نانوذرات، (ب) حاوی میکروذرات و (ج) حاوی مخلوط میکروذرات و نانوذرات

تصویر ثبت شده پس از گذشت 6 ساعت از آمادهسازی سوسپانسیونها در حالت بهینه (pH=5) در شکل 16 قابل مشاهده است. ظروف (الف)، (ب) و (ج) در شکل 16، به ترتیب مربوط به سوسپانسیون حاوی نانوذرات، میکروذرات و مخلوط میکروذرات و نانوذرات میباشند. در سوسپانسیونهای شکل 16، کسر حجمی میکروذرات برابر ⁴-10 × 15.2 و کسر حجمی نانوذرات ⁴-10 × 5.0 میباشد. افزایش حضور ذرات به صورت معلق در فضای فاز پیوسته در ظرف (ج) یعنی پس از اعمال روش پایدارسازی با هاله نانوذرات به وضوح در عکس نمایان است.

6- نتیجه گیری

سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا که دارای چگالی بسیار بالایی هستند و به سرعت در فاز پیوستهی آب مقطر تهنشین می شوند، با استفاده از هاله نانوذرات سیلیکا پایدار شدهاند. از آنجا که تاکنون تحقیق جامعی پیرامون اثر پی چاچ بر میزان عملکرد روش پایدارسازی با هاله نانوذرات منتشر نشده است، در کار حاضر با انجام آزمایش کدورت در پی اچهای مختلف، تأثیر پتانسیل رتای ذرات در عملکرد پایدارسازی با روش هاله نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است. مشاهده شده است که پتانسیل زتای میکروذرات نقش کلیدی در میزان عملکرد پایدارسازی با روش هاله نانوذرات سیل پی اچها افزایش پایداری سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا در حضور نانوذرات سیلیکا ثبت شده است. اما هنگامی که میکروذرات در نقطه ایزوالکتریک قرار دارند و نانوذرات نیز بار مناسبی دارند، بیشترین پایدارسازی مشاهده شده است.

شرایطی که میکروذرات دارای بار کم باشند به عنوان شرایط بهینه برای استفاده از روش پایدارسازی با استفاده از هاله نانوذرات معرفی میشود. کمترین پایدارسازی هنگامی ثبت شده است که میکروذرات دارای بار زیاد هستند و نیروی بین میکروذرات و نانوذرات از نوع دافعه است. حضور نانوذرات روی سطح میکروذرات با استفاده از عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده است.

افزایش کسر حجمی نانوذرات درون سوسپانسیون دوتایی، دو رفتار متفاوت در دو محدوده متفاوت را سبب می شود. در ابتدا با افزودن کسر حجمی بسیار کم نانوذرات، پایدارسازی رخ می دهد. افزودن نانوذرات تا یک مقدار معین سبب افزایش پایداری می شود. افزودن بیشتر نانوذرات سبب پیدایش نیروی تخلیه که به فشار اسمتیک سوسپانسیون بستگی دارد، می شود. نیروی جاذبه تخلیه سبب ایجاد ناپایداری در سوسپانسیون می شود.

7- فهرست علايم

| تعداد کل ذرات در سوسپانسیون | Ν |
|--|--|
| واحد كدورت | NTU |
| عدد خوانده شده از دستگاه کدورتسنج | RN |
| انحراف معيار | SD |
| $\left(\frac{\text{kg·m}^2}{\text{A}\cdot\text{s}^3}\right)$ ولتاژ | V |
| | علايم يونانى |
| | |
| کسر حجمی | arphi |
| کسر حجمی | arphiزيرنويسھا |
| کسر حجمی میکروذرات | φ زیرنویسها micro |
| کسر حجمی میکروذرات نانوذرات | <i>φ</i> زیرنویسها micro nano |
| کسر حجمی میکروذرات نانوذرات ذره | <i>φ</i> زیرنویسها micro nano p |

8- مراجع

- D. Harbottle, M. Fairweather, S. Biggs, The minimum transport velocity of colloidal silica suspensions, *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, No. 11, pp. 2309-2316, 2011.
- [2] X. Hong, M. Mo, X. Wu, G. Willing, K. S. Hui, K. N. Hui, An Effective Zeta Potential Fitting Model for Sphere-Plate Interaction Force in Nanoparticle Suspensions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 35, No. 3, pp. 338-342, 2013.
- [3] Y. Leong, Depletion interaction in colloidal suspensions: a comparison between theory and experiment, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 118, No. 1, pp. 107-114, 1996.
- [4] C. J. Martinez, J. Liu, S. K. Rhodes, E. Luijten, E. R. Weeks, J. A. Lewis, Interparticle Interactions and Direct Imaging of Colloidal Phases Assembled from Microsphere–Nanoparticle Mixtures[†], *Langmuir*, Vol. 21, No. 22, pp. 9978-9989, 2005.
- [5] V. Tohver, J. E. Smay, A. Braem, P. V. Braun, J. A. Lewis, Nanoparticle halos: A new colloid stabilization mechanism, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 98, No. 16, pp. 8950-8954, 2001.
- [6] Y.-I. Chang, C.-C. Chang, W.-Y. Cheng, Can nanoparticles stabilize microparticle suspension?, *Separation and Purification Technology*, Vol. 79, No. 3, pp. 393-398, 2011.
- [7] X. Hong, G. A. Willing, Transition Force Measurement between Two Negligibly Charged Surfaces: A New Perspective on Nanoparticle Halos, *Langmuir*, Vol. 25, No. 9, pp. 4929-4933, 2009.
- [8] J. Liu, E. Luijten, Stabilization of Colloidal Suspensions by Means of Highly Charged Nanoparticles, *Physical Review Letters*, Vol. 93, No. 24, pp. 247802, 2004.
- [9] A. T. Chan, J. A. Lewis, Size Ratio Effects on Interparticle Interactions and Phase Behavior of Microsphere–Nanoparticle Mixtures, Langmuir, Vol. 24, No. 20, pp. 11399-11405, 2008.
- [10] A. T. Chan, J. A. Lewis, Electrostatically Tuned Interactions in Silica Microsphere–Polystyrene Nanoparticle Mixtures, *Langmuir*, Vol. 21, No. 19, pp. 8576-8579, 2005.

- [16] F. Zhang, G. G. Long, P. R. Jemian, J. Ilavsky, V. T. Milam, J. A. Lewis, Quantitative Measurement of Nanoparticle Halo Formation around Colloidal Microspheres in Binary Mixtures, *Langmuir*, Vol. 24, No. 13, pp. 6504-6508, 2008.
- [17] Zirconium Oxide Nanopowder/Nanoparticles(ZrO2, 99+%, 40 nm), Accessed 10 may 2013; www.us-nano.com/inc/sdetail/356.
- [18] instruction manual, cyberscan turbidimeter tb1000, 20 April 2014.
- [19] Zetasizer Nano User Manual MAN0317 Issue 4.0 May 2008.
- [20] C. T. Crowe, J. D. Schwarzkopf, M. Sommerfeld, Y. Tsuji, *Multiphase flows with droplets and particles*: CRC Press, 2011.
- [11] S. Ji, J. Y. Walz, Interaction potentials between two colloidal particles surrounded by an extremely bidisperse particle suspension, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 394, No. 0, pp. 611-618, 2013.
- [12] H. Karimian, A. A. Babaluo, Halos mechanism in stabilizing of colloidal suspensions: Nanoparticle weight fraction and pH effects, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, No. 1, pp. 19-25, 2007.
- [13] C. T. McKee, J. Y. Walz, Interaction forces between colloidal particles in a solution of like-charged, adsorbing nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 365, No. 1, pp. 72-80, 2012.
- [14] S. A. Barr, E. Luijten, Effective Interactions in Mixtures of Silica Microspheres and Polystyrene Nanoparticles, *Langmuir*, Vol. 22, No. 17, pp. 7152-7155, 2006.
- [15] R. Dylla-Spears, L. Wong, P. E. Miller, M. D. Feit, W. Steele, T. Suratwala, Charged micelle halo mechanism for agglomeration reduction in metal oxide particle based polishing slurries, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 447, No. 0, pp. 32-43, 2014.