

بررسی تجربی پایدارسازی سوپسانسیون حاوی میکروذرات زیرکونیا با استفاده از روش هاله نانوذرات

هادی کرامتی^۱، محمد حسن سعیدی^{۲*}، محمد ضابطیان^۳

۱- کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

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

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

* تهران، صندوق پستی 11155-9567 saman@sharif.edu

چکیده

بسیاری از فرایندهای صنعتی در مراحل میانی تولید، محصول نهایی یا پسماند، شامل سوپسانسیون‌ها می‌باشند. نایداری سوپسانسیون‌ها مشکل عمدۀ فرایندهای حاوی سوپسانسیون است. کار حاضر تتجه یک تحقیق آزمایشگاهی است که به بررسی اثر هاله نانوذرات سیلیکا بر پایدارسازی سوپسانسیون 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 سوپسانسیون‌ها از آزمایش کدورت استفاده شده است. کدورت آزمایش قرار گرفته است. برای سنجش پایداری سوپسانسیون‌ها از آزمایش کدورت نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات به سوپسانسیون میکروذرات، قبل و بعد از افزودن نانوذرات، در پی‌اچ‌های مختلف سنجیده شده است. نتایج آزمایش کدورت نشان می‌دهند که افزودن نانوذرات به سوپسانسیون حاوی میکروذرات، در تمام مقادیر پی‌اچ باعث افزایش پایداری می‌شود. این پایداری به تشکیل هاله نانوذرات به دور میکروذرات برمی‌گردد که توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روشنی مشاهده شده است. هاله نانوذرات باعث کاهش نیروی جاذبه واندروالس و افزایش بار الکترواستاتیک بین میکروذرات می‌شود. شدت پایدارسازی به دلیل تفاوت در بار الکترواستاتیکی ذرات در پی‌اچ‌های مختلف، متفاوت است. پیش‌ترین پایدارسازی هنگامی رخ می‌دهد که میکروذرات زیرکونیا در نقطه ایزوالکتریک قرار دارند. وقتی میکروذرات دارای بار کم هستند، چاه پتانسیلی اطراف آن‌ها عمیق‌تر است و نانوذرات پیشتری تشکیل هاله را می‌دهند. کمترین پایدارسازی نیز هنگامی رخ می‌دهد که میکروذرات دارای پتانسیل زتا زیاد باشند و نیروی بین میکروذرات و نانوذرات از نوع دافعه باشند.

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 01 آذر 1393

پذیرش: 26 بهمن 1393

ارائه در سایت: 15 فوریه 1394

کلید واژگان:

سوپسانسیون 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

Original Research Paper

Received 22 November 2014

Accepted 15 February 2015

Available Online 04 April 2015

Keywords:

Microparticle Suspension

Nanoparticle Halo

Stability

Turbidity

Zeta Potential

ABSTRACT

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 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 by generation of nanoparticle halos was studied experimentally. The turbidity of microparticle 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 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

سوپسانسیون‌ها در شرایط مختلف فیزیکی و شیمیایی اهمیت می‌باید [۲.۱].

۱- مقدمه

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

Please cite this article using:

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)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

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 برهمنش بین میکروذرات در حضور نانوذرات را بررسی کردند. 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 تجربی نشان می‌دهد که با افزایش کسر حجمی نانوذرات بیش از یک مقدار بهینه، ناپایداری اتفاق می‌افتد [10]. ناپایداری مشاهده شده به اهمیت یافتن نیروی تخلیه³ نسبت داده می‌شود. نیروی تخلیه ناشی از فشار استمیکذرات درون سوسپانسیون می‌باشد [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 پلی استایرن روی سطح صفحات و میکروذرات سیلیکا انجام شده‌اند [16]. تا به حال تأثیر هاله نانوذرات بر مسئله پایداری و تنشینی 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 روش هاله نانوذرات پایدار 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 بیان‌های مختلف، تأثیر بار میکروذرات و نانوذرات بر پایدارسازی سنجیده شده است. تأثیر افزودن کسر حجمی نانوذرات بر میزان پایداری مخلوط دوتایی⁵ 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 نانوماد تحقیقاتی⁶ خریداری شده‌اند [17]. میکروذرات از میلیون‌ها نانوذره با قطر 40 نانومتر که به یکدیگر چسبیده‌اند و از یکدیگر جدا نمی‌شوند، تشکیل شده‌اند. میکروذرات زیرکونیا بیشتر از یک روز تحت هم زدن و حمام فراصوت⁷ قرار گرفته‌اند، اما تغییری در متوسط اندازه ذرات مشاهده نشده است. قطر میانگین میکروذرات زیرکونیا توسط پردازش تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی⁸ و آزمون تفرق نور دینامیکی⁹ 2/97 میکرومتر 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 طیفسنج پراش اشعه ایکس قرار گرفته‌اند. نتایج آزمون طیفسنج پراش اشعه ایکس برای میکروذرات زیرکونیا و نانوذرات سیلیکا به ترتیب، در شکل‌های 2 و 3 آورده شده است. محور افقی میان زاویه پراش¹¹ و محور عمودی میان شدت پرتو ایکس دریافت شده در هر زاویه توسط سنجش گر است.

3- Depletion

4- Turbidity

5- Binary Mixture

6- US Research Nanomaterials

7- Ultrasonic Bath

8- SEM(Scanning Electron Microscope)

9- DLS (Dynamic Light Scattering)

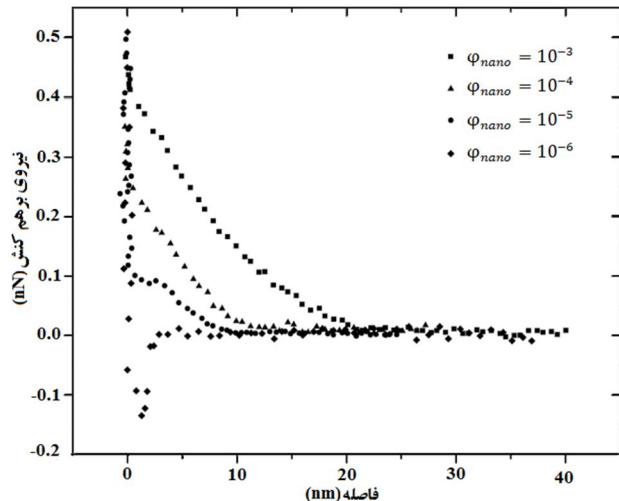
10- XRD (X-Ray Diffraction)

11- Diffraction

افزون موات متفاوت برای جلوگیری از تجمع و تنشینی و در اصطلاح افزایش پایداری سوسپانسیون در چند دهه اخیر مورد بررسی 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 زیاد درون سوسپانسیون میکروذرات سیلیکا با بار ناچیز¹² برابر با (1/5) قرار گرفتند. مشاهده شد که نانوذرات زیرکونیا هاله‌ای پیرامون میکروذرات سیلیکا ایجاد می‌کنند. عکس برداری انعکاس زاویه¹ شان داد که نانوذرات زیرکونیا به فاصله طول دیبای از سطح میکروذرات قرار می‌گیرند. 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 می‌دهند. هانگ و ویلینگ¹³ نشان دادند هنگامی که نانوذرات دارای بار زیاد هستند، پتانسیل زتا میکروذرات در حضور هاله نانوذرات افزایش می‌باشد. افزایش پتانسیل زتا نیز باعث افزایش پایداری می‌شود. آزمایش پتانسیل زتا نشان داد که با افزایش کسر حجمی نانوذرات موجود در سوسپانسیون دوتایی¹⁴، پتانسیل زتا میکروذرات افزایش می‌باشد [8].

نیروی وارد در اثر برهمنش صفحه سیلیکا و یک میکروذره تنها سیلیکا در حضور نانوذرات نیز اندازه گیری و تحلیل شده است. شکل 1 نشان می‌دهد که در ابتدا با افزون 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 افزون 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 افزایش می‌یابد [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 پتانسیل زتا کم نیز می‌تواند روی سطح میکروذرات سیلیکا با پتانسیل زتا زیاد جذب شوند (بی‌اج برابر با 5) و تشکیل هاله نانوذرات را بدنهند [6].



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

1- Scanning Angle Reflectometry
2- Binary

تنظیم دقیق بی‌اچ 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 بی‌اچ‌های متفاوت، از محدوده اسیدی تا بازی انجام شده است. پس از انجام یک سری آزمایشات اولیه و مشاهده دیداری، بی‌اچ برابر با $3, 5, 6, 8, 10$ و $11/5$ به عنوان نقاط مورد آزمایش انتخاب شدند. پتانسیل زتا میکروذرات و نانوذرات در بی‌اچ‌های مختلف اندازه‌گیری شده است تا رفتار الکترواستاتیک ذرات مشخص شود. برای سنجش میزان پایداری سوسپانسیون از آزمایش کدورت استفاده شده است.

واحدها NTU⁸ برای گزارش کدورت در نظر گرفته شده است. هر چه NTU بیشتر باشد، کدورت و در نتیجه پایداری بیشتر است. سوسپانسیون‌ها بالاگفته 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 بی‌اچ‌های انتخاب شده، در آزمایش‌ها یکسان می‌باشد تا مقایسه راحت‌تر صورت گیرد. برای رسیدن به یک نتیجه جامع، آزمایش‌ها در غلظت‌های متفاوت انجام شده است.

4- تهیه سوسپانسیون‌ها

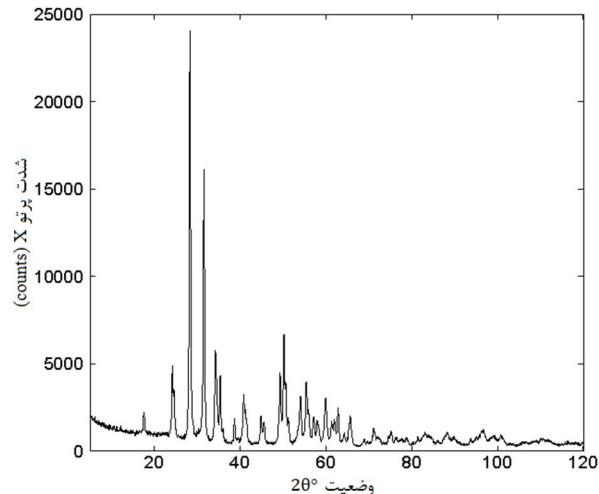
سوسپانسیون‌ها با افزودن جرم مناسب میکروذرات و نانوذرات به آب مقطّر آماده شده‌اند. برای محاسبه مقدار ذرات مورد نیاز، از رابطه (1) استفاده شده است [20].

$$\varphi_p = \frac{N \cdot V_p}{V} \quad (1)$$

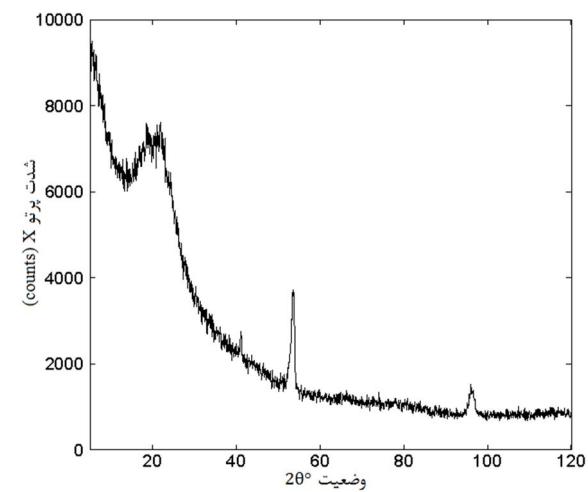
در این رابطه φ_p کسر حجمی میکروذرات یا نانوذرات، N تعداد کل میکروذرات یا نانوذرات، V_p حجم هر ذره به تنهایی و V حجم سوسپانسیون است. بنابراین جرم مورد نیاز از حاصل ضرب چگالی هر نوع ذره در حجم کل ذرات مورد نیاز حاصل می‌شود.

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 بی‌اچ‌های مورد نظر که در بخش روش آزمایش ذکر شده است، رسانده می‌شوند. پس از افزودن ذرات با توجه به تغییر در بی‌اچ، بار دیگر عمل تیتراسیون¹¹ روی سوسپانسیون انجام می‌شود تا به بی‌اچ مطلوب برگردانده شود.

مدت زمان و ترتیب مراحل در پراکنده کردن ذرات درون سوسپانسیون، با سعی و خطأ 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



شکل 2 توزیع شدت اشعه ایکس بر حسب زاویه پراش، مربوط به میکروذرات زیرکونیا



شکل 3 توزیع شدت اشعه ایکس بر حسب 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 ZrO_2 و ساختار کریستالی مونوکلینیک¹ تشخیص داده شده است. چگالی میکروذرات $5/89 \text{ g/cm}^3$ و درصد خلوص آن بیش از 99% می‌باشد. با استفاده از همین نرم‌افزار نمودار مربوط به نانوذرات سیلیکا، که از شرکت نانوپارس‌گاد نوین خریداری شده است نیز تحلیل شده است. پیک مشاهده شده برای نانوذرات مربوط به ماده سیلیکا با ساختار کریستالی هگزاگونال² و فرمول شیمیایی O_2 آنکه این دلیل پنهان شدن این پیک تکاندازه نبودن ذرات است. مقدار میانگین قطر نانوذرات با استفاده از نتایج آزمون طیفسنج پراش اشعه ایکس و محاسبات وابسته به معادله شر³ برابر 34 نانومتر بدست آمده است. محاسبات مربوط به معادله شر نیز با استفاده از نرم‌افزار آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شده است. چگالی نانوذرات برابر $2/63 \text{ g/cm}^3$ است.

برای انجام آزمایش‌های کدورت‌سنجی از دستگاه کدورت‌سنج سایبرسکن⁴ استفاده شده است [18]. عکس‌برداری با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی⁵ صورت گرفته است. سنجش پتانسیل زتا با استفاده از زتابسنج شرکت مالورن⁶ انجام شده است [19]. دستگاه پی‌اچ‌متر دستی یا مدادی⁷ برای

1- Monoclinic

2- Hexagonal

3- Scherrer Equation

4- CyberScan Turbidimeter TB1000

5- JEOL JXA-840

6- Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600

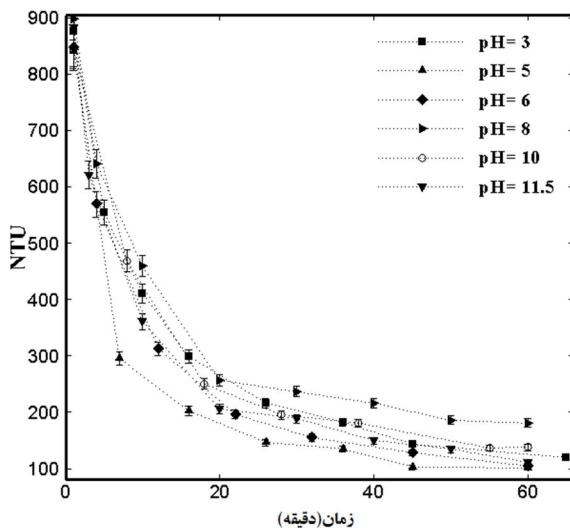
7- AZ 8686 PH Pen

8- Nephelometric Turbidity Unit

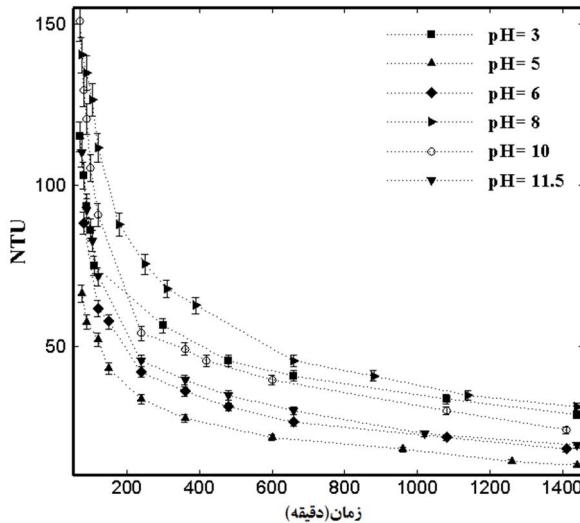
9- HCL

10- NaOH

11- Titration



شکل 5 تغییر کدورت سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا با غلظت $\varphi_{\text{micro}} = 1.098 \times 10^{-4}$ در پی اچ های مختلف بر حسب زمان (کوتاه مدت)



شکل 6 تغییر کدورت سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا با غلظت $\varphi_{\text{micro}} = 1.098 \times 10^{-4}$ در پی اچ های مختلف بر حسب زمان (بلند مدت)

شکل های 7 و 8 هم نتایج آزمایش کدورت مربوط به سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا در غلظت $10^{-5} \times 6.86$ را به ترتیب در کوتاه مدت و بلند مدت نشان می دهند. دقت در شکل های 5-8 نشان می دهد که در پی اچ برابر با 5، میکروذرات زیرکونیا کمترین کدورت و در نتیجه کمترین پایداری را دارند. این نتیجه با توجه به اینکه پی اچ برابر با 5، نقطه ایزوالکتریک برای ذرات زیرکونیا می باشد، قابل توجیه است. میکروذرات در پی اچ برابر با 5، در ابار ناچیز هستند و نیروی جاذبه و اندروالس نیروی غالب بر سیستم ذره ای حاصل است. در نتیجه تجمع و تنشینی زودهنگام اتفاق می افتد. در پی اچ برابر با 8، بیشترین پایداری در طول مدت 24 ساعت برای سوسپانسیون زیرکونیا ثبت شده است. شکل 4 نشان می دهد که در این نقطه میکروذرات بیشترین پتانسیل زتا را دارند و بیشترین پایداری نیز در این نقطه رخ می دهد. برای بقیه نقاط نیز می توان گفت هرچه بار ذرات بیشتر باشند، پایداری بیشتری در طول زمان بدست آمده است. به طور مثال بار میکروذرات در پی اچ برابر با 10، بیشتر از پی اچ برابر با 6 بوده و در نتیجه کدورت بیشتری داشته است. هر چه بار ذرات بیشتر باشند، نیروی دافعه بین ذرات بیشتر بوده و ذرات یکدیگر را با شدت بیشتری دفع می کنند.

ساعت هم زده می شود. سوسپانسیونی که تنها حاوی نانوذرات است به مدت 2 ساعت در حمام فrac{اصوت}{سپس} به مدت 6 ساعت هم زده می شود. برای تهیه سوسپانسیون دو تایی، ابتدا نانوذرات به فاز پیوسته اضافه می شوند و به مدت 1 ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفته و به مدت 5 ساعت هم زده می شوند. 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 آماده سازی یکسان به سوسپانسیون ها اعمال می شود.

5- نتایج و بحث

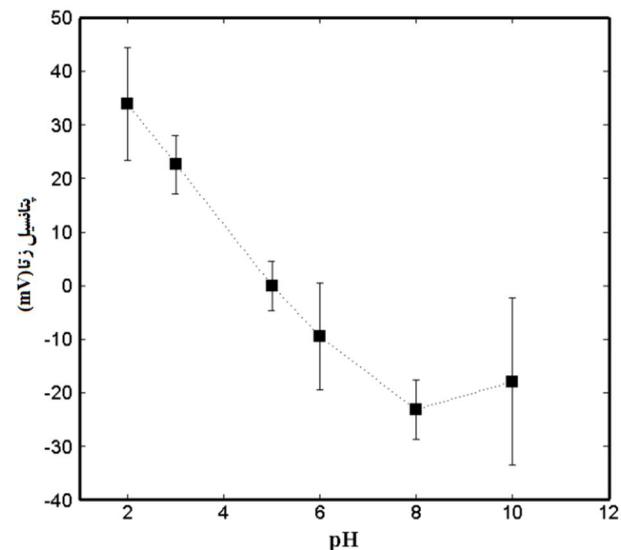
5-1- سوسپانسیون حاوی میکروذرات

پتانسیل زتا میکروذرات در پی اچ های مختلف و در کسر حجمی 6.86×10^{-5} در شکل 4 آورده شده است. خطای در آزمایش پتانسیل زتا به صورت انحراف معیار¹ توسط دستگاه گزارش می شود که در شکل به صورت نوار خطای نشان داده شده است. همان طور که از شکل 4 مشخص است، میکروذرات در پی اچ های کم، پتانسیل زتا مشتبه دارند. پی اچ برابر با 5، نقطه ایزوالکتریک برای ذرات زیرکونیا می باشد و در پی اچ بیشتر از 5، ذرات زیرکونیا پتانسیل زتا منفی دارند.

پایداری سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا در پی اچ های مختلف و در دو غلظت متفاوت، توسط آزمایش کدورت اندازه گیری شده است. شکل های 5 و 6 نتایج آزمایش کدورت مربوط به سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا در غلظت 1.098×10^{-4} را به ترتیب در کوتاه مدت و بلند مدت نشان می دهند. در آزمایش کدورت با توجه به خطای دستگاه در محدوده مورد استفاده، انحراف معیار از معادله (2) حاصل می شود.

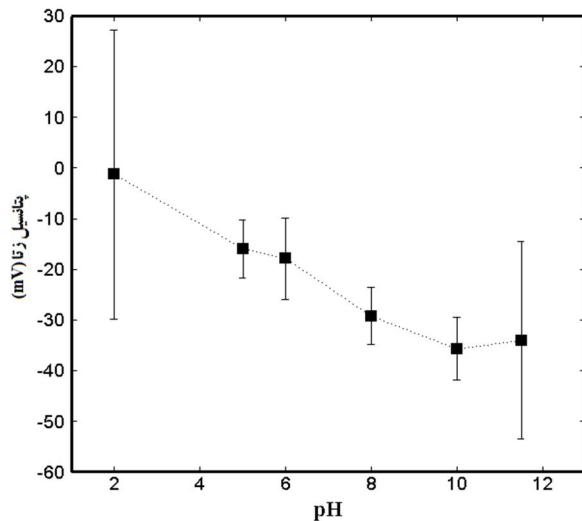
$$SD = 0.04 \times RN + 0.02 \times NTU \quad (2)$$

در معادله (2)، SD معرف انحراف معیار و RN معرف عدد خوانده شده از دستگاه است. انحراف معیار به صورت نوار خطای² در نمودارها نشان داده شده است.

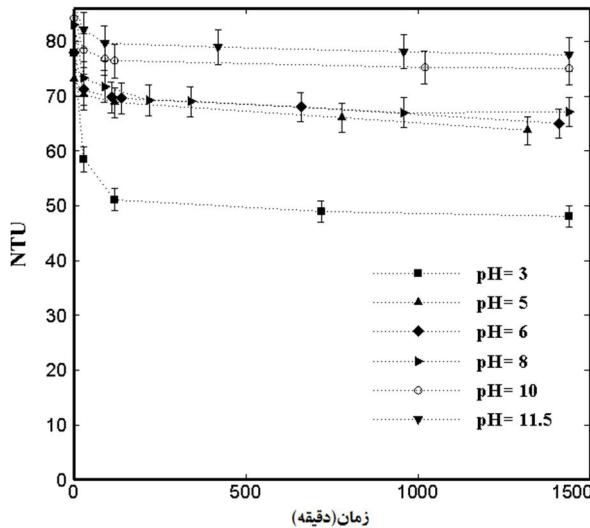


شکل 4 پتانسیل زتا سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا بر حسب پی اچ

1- Standard Deviation
2- Error Bar



شکل 9 پتانسیل زتا سوسپانسیون نانوذرات سیلیکا بر حسب پیاج

شکل 10 تغییر کدورت سوسپانسیون نانوذرات سیلیکا با غلظت $\varphi_{nano} = 5.0 \times 10^{-4}$ در طول 24 ساعت

دو غلظت متفاوت از میکروذرات که کدورت آنها در عدم حضور نانوذرات اندازه‌گیری 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 10.08×10^{-4} و $\varphi_{micro} = 1.098 \times 10^{-4}$ کسر حجمی نانوذرات برابر با 5.0×10^{-4} 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 $\varphi_{micro} = 6.86 \times 10^{-5}$ نمایش می‌دهند. نتایج نشان می‌دهند که وجود کسر حجمی $\varphi_{nano} = 5.0 \times 10^{-4}$ از نانوذرات در سوسپانسیون میکروذرات، در تمام پیاج‌ها باعث افزایش کدورت شده است. اما این افزایش در پیاج‌های مختلف، متفاوت است. در پیاج برابر با 8 که میکروذرات و نانوذرات دارای بار زیاد هستند، کمترین میزان پایدارسازی نتیجه شده است. در پیاج برابر با 5 که میکروذرات دارای بار ناچیز و نانوذرات دارای بار نسبتاً مناسبی هستند، بیشترین پایداری ثبت شده است. بر ناچیز میکروذرات در پیاج برابر با 5 احتمال قرار گرفتن نانوذرات را پیرامون میکروذرات افزایش می‌دهد. به دلیل برهمنکش ضعیف در این حالت نانوذرات به راحتی در چاه پتانسیلی سطح میکروذرات قرار گرفته و هاله نانوذرات را تشکیل می‌دهند.

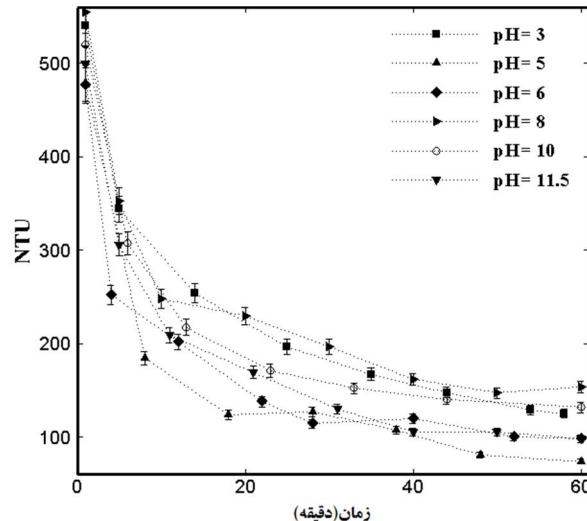
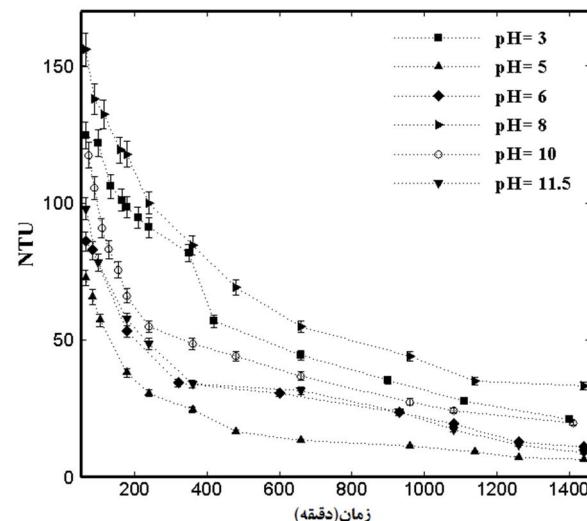
5-2- سوسپانسیون نانوذرات

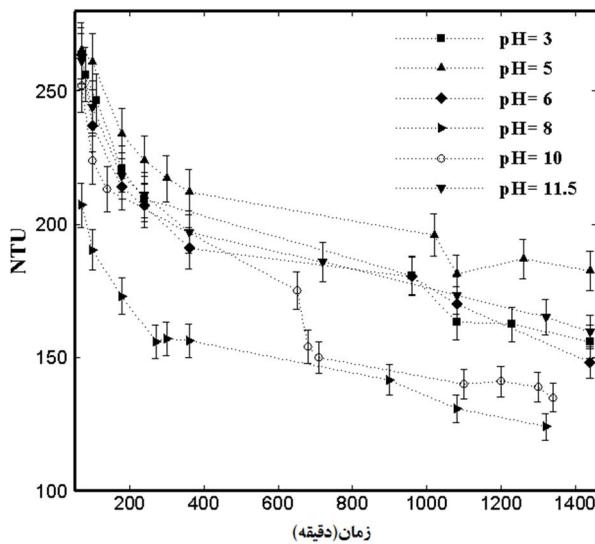
آزمایش پتانسیل زتا از سوسپانسیون نانوذرات در کسر حجمی 5.0×10^{-4} انجام شده است که نتایج آن در شکل 9 نمایش داده شده است. آزمایش پتانسیل زتا نشان می‌دهد که نانوذرات در محدوده مورد آزمایش کار حاضر، همیشه بار منفی دارند. به طور تقریبی می‌توان گفت در پیاج‌های مورد بررسی کار حاضر، بار منفی نانوذرات سیلیکا با پیاج رابطه مستقیم دارد، یعنی هر چه پیاج بیشتر شود، قدر مطلق بار نانوذرات هم بیشتر می‌شود.

سنجه پایداری سوسپانسیون نانوذرات نیز در مدت 24 ساعت پس از گذشت آمده‌سازی انجام شده است. این آزمایش برای کسر حجمی نانوذرات برابر با $\varphi_{nano} = 5.0 \times 10^{-4}$ انجام شده و نتایج آن در شکل 10 آورده شده است. شکل 10 نشان می‌دهد 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 حجمی 5.0×10^{-4} از φ_{nano} از نانوذرات مورد آزمایش قرار گرفته‌اند.

شکل 7 تغییر کدورت سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا با غلظت $\varphi_{micro} = 6.86 \times 10^{-5}$ در پیاج‌های مختلف بر حسب زمان (کوتاه مدت)شکل 8 تغییر کدورت سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا با غلظت $\varphi_{micro} = 6.86 \times 10^{-5}$ در پیاج‌های مختلف بر حسب زمان (بلند مدت)

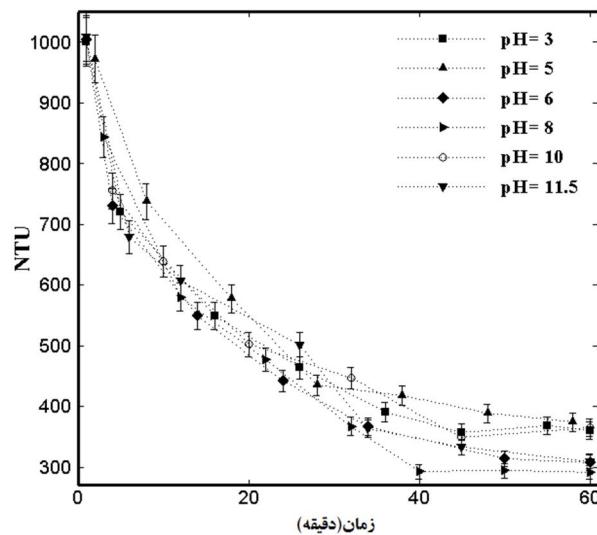


شکل ۱۴ تغییر کدورت مخلوط میکرووذرات و نانوذرات بر حسب زمان در بلندمدت با غلظت نانوذرات و میکرووذرات 5.0×10^{-4} و $\varphi_{\text{micro}} = 6.86 \times 10^{-5}$ و $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$

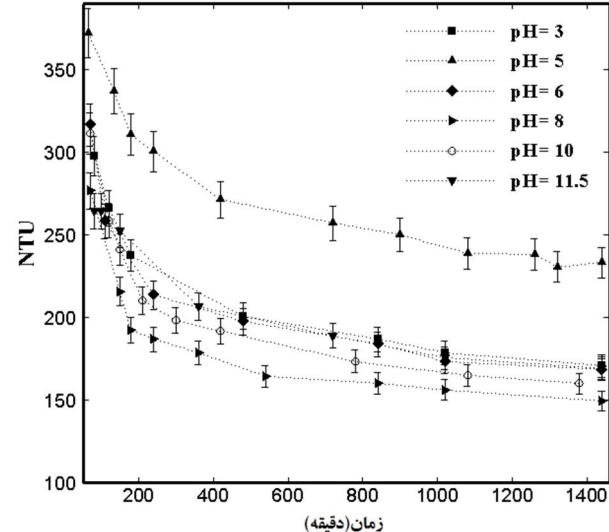
در بی اج برابر با ۵ پایداری قابل توجهی بدست آمده است. در هیچ یک از پژوهش‌های پیشین میکرووذرات زیرکونیا که دارای چگالی بسیار بالایی هستند با روش هاله نانوذرات پایدار نشده‌اند. در بی اج برابر با ۸، که میکرووذرات و نانوذرات دارای بار زیاد هستند، نیروی دافعه بین دو گونه باعث جلوگیری از نزدیک شدن نانوذرات به چاه پتانسیل اطراف میکرووذرات شده و هاله نانوذرات نازکتری تشکیل می‌شود و افزایش پایداری کمتری را سبب می‌شود. 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 بی اج برابر با ۶ و بی اج برابر با ۱۱/۵، قبل از افروختن نانوذرات می‌توان دریافت که تفاوت چندانی بین این دو شرایط از لحاظ پایداری وجود ندارد. شکل‌های ۱۴-۱۱ نشان می‌دهند که مخلوط میکرووذرات و نانوذرات نیز تفاوت قابل ملاحظه‌ای در کدورت در این شرایط از خود نشان نمی‌دهند. این در حالی است که در بی اج برابر با ۶، نانوذرات دارای پتانسیل زتای $-17/9\text{mV}$ و در بی اج برابر با $-11/5\text{mV}$ هستند. می‌توان دریافت که بار میکرووذرات نقش مهم‌تر و کلیدی‌تری از بار نانوذرات در میزان عملکرد روش پایدارسازی با استفاده از نانوذرات ایفا می‌کنند. با دقت در شکل‌های ۱۴-۱۱ می‌توان دریافت که سوسپانسیونی که غلظت میکرووذرات در آن بیشتر است، پایداری بیشتری را در حالت بهینه نشان می‌دهد. با افزایش غلظت میکرووذرات، احتمال قرار گرفتن نانوذرات در چاه پتانسیل میکرووذرات افزایش و در نتیجه هاله نانوذرات و پایداری افزایش می‌یابد.

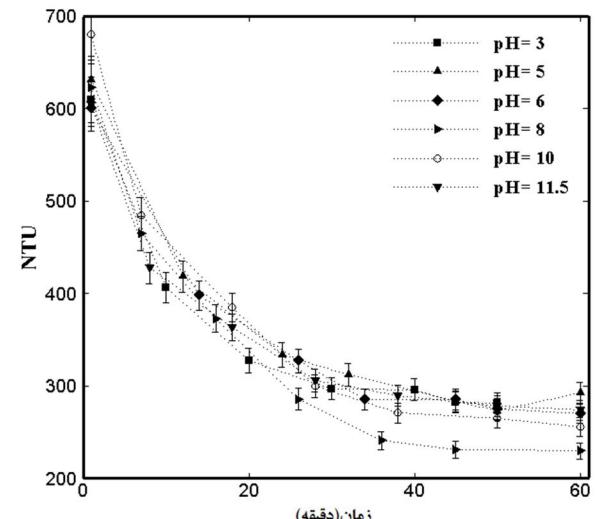
پایداری ناشی از وجود نانوذرات در سوسپانسیون میکرووذرات به ایجاد هاله‌ای از نانوذرات پیرامون میکرووذرات نسبت داده می‌شود. عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی از وجود هاله نانوذرات در اطراف میکرووذرات که در بی اج برابر با ۵، گرفته شده است، در شکل ۱۵ نشان داده شده است. نانوذرات در چاه پتانسیل سطح میکرووذرات قرار می‌گیرند و تشکیل هاله را می‌دهند. هاله نانوذرات ایجاد شده به دور میکرووذرات، باعث کاهش نیروی جاذبه و اندروالس بین میکرووذرات می‌شود. هاله نانوذرات سبب ایجاد یک بار مؤثر روی سطح میکرووذرات نیز می‌شوند که در نتیجه آن نیروی الکترواستاتیک بین میکرووذرات افزایش می‌یابد. بنابراین پایداری سوسپانسیون میکرووذرات افزایش می‌یابد.



شکل ۱۱ تغییر کدورت مخلوط میکرووذرات و نانوذرات بر حسب زمان و در کوتاه مدت با غلظت نانوذرات و میکرووذرات 5.0×10^{-4} و $\varphi_{\text{micro}} = 1.098 \times 10^{-4}$ و $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$



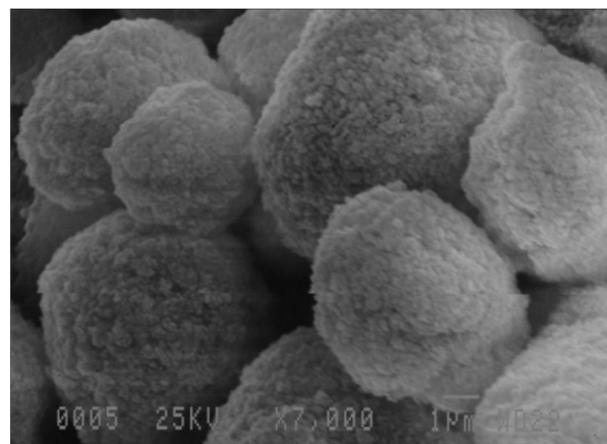
شکل ۱۲ تغییر کدورت مخلوط میکرووذرات و نانوذرات بر حسب زمان در بلندمدت با غلظت نانوذرات و میکرووذرات 5.0×10^{-4} و $\varphi_{\text{micro}} = 1.098 \times 10^{-4}$ و $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$



شکل ۱۳ تغییر کدورت مخلوط میکرووذرات و نانوذرات در کوتاه مدت با غلظت نانوذرات و میکرووذرات 6.86×10^{-5} و $\varphi_{\text{micro}} = 6.86 \times 10^{-5}$ و $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$

شرايطی که میکروذرات دارای بار کم باشند به عنوان شرايط بهينه برای استفاده از روش پایدارسازی با استفاده از هاله نانوذرات معرفی می‌شود. كمترین 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 می‌شود. در ابتدا با افودن کسر حجمی بسیار کم نانوذرات، پایدارسازی رخ می‌دهد. افودن نانوذرات تا یک مقدار معین سبب افزایش پایداری می‌شود. افودن بیشتر نانوذرات سبب پیدایش نیروی تخلیه که به فشار اسمتیک سوسپانسیون بستگی دارد، می‌شود. نیروی جاذبه تخلیه سبب ایجاد ناپایداری در سوسپانسیون می‌شود.



شکل ۱۵ عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی از وجود هاله نانوذرات روی سطح میکروذرات



شکل ۱۶ عکس سوسپانسیون‌های (الف) حاوی نانوذرات، (ب) حاوی میکروذرات و (ج) حاوی مخلوط میکروذرات و نانوذرات

7- فهرست علایم

تعداد کل ذرات در سوسپانسیون	N
واحد کدورت	NTU
عدد خوانده شده از دستگاه کدورت‌سنج	RN
انحراف معیار	SD
ولتاژ ($\frac{kg\cdot m^2}{A\cdot s^3}$)	V
علایم یونانی	
کسر حجمی	φ
زیرنویس‌ها	
میکروذرات	micro
نانوذرات	nano
ذره	p

8- مراجع

- [1] 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.

6- نتیجه‌گیری

سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا که دارای چگالی بسیار بالایی هستند و به سرعت در فاز پیوسته آب مقطر تهنشین می‌شوند، با استفاده از هاله نانوذرات سیلیکا پایدار شده‌اند. از آنجا که تاکنون تحقیق جامعی پیرامون اثر پیاج بر میزان عملکرد روش پایدارسازی با هاله نانوذرات منتشر نشده است، در کار حاضر با انجام آزمایش کدورت در بی‌اج‌های مختلف، تأثیر پتانسیل زتای 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 دارد. در تمام بی‌اج‌ها افزایش پایداری سوسپانسیون میکروذرات زیرکونیا در حضور نانوذرات سیلیکا ثبت شده است. اما هنگامی که میکروذرات در نقطه ایزواکتریک قرار دارند و نانوذرات نیز بار مناسبی دارند، بیشترین پایدارسازی مشاهده شده است.

- [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.