



بررسی تجربی پایداری سوسپانسیون حاوی میکروذرات زیر کونیا با استفاده از روش هاله نانوذرات

هادی کرامتی¹، محمد حسن سعیدی^{2*}، محمد ضابطیان³

1- کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران
 2- استاد، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران
 3- 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 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 پایداری سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا پرداخته است. تأثیر رفتار الکترواستاتیکی میکروذرات و نانوذرات بر میزان عملکرد روش پایداری 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. نتایج 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 برمی‌گردد که توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده است. هاله نانوذرات باعث کاهش نیروی جاذبه واندروالس و افزایش بار الکترواستاتیکی بین میکروذرات می‌شود. شدت پایداری به دلیل تفاوت در بار الکترواستاتیکی ذرات در پی‌اچ‌های مختلف، متفاوت است. بیش‌ترین پایداری هنگامی رخ می‌دهد که میکروذرات زیر کونیا در نقطه ایزوالکتریک قرار دارند. وقتی میکروذرات دارای بار کم هستند، چاه پتانسیلی اطراف آن‌ها عمیق‌تر است و نانوذرات بیشتری تشکیل هاله را می‌دهند. کمترین پایداری نیز هنگامی رخ می‌دهد که میکروذرات دارای پتانسیل زتای 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 فروردین 1394
 کلید واژگان:
 سوسپانسیون 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 Van 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 سوسپانسیون‌ها در شرایط مختلف فیزیکی و شیمیایی اهمیت می‌یابد [2,1].

1- مقدمه

سوسپانسیون 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 برهم‌کنش 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 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 اسمتیک ذرات درون سوسپانسیون می‌باشد [11].

در بیشتر تحقیقات از میکروذرات سیلیکا و نانوذرات زیر کونیا یا پلی‌استایرن 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 زیر کونیا یا پلی‌استایرن روی سطح صفحات و میکروذرات سیلیکا انجام شده‌اند [16]. تا به حال تأثیر هاله نانوذرات بر مسأله پایداری و تهنشینی به صورت کاربردی مورد بررسی قرار نگرفته است.

در تحقیق حاضر، میکروذرات زیر کونیا 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 پی‌اچ‌های 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

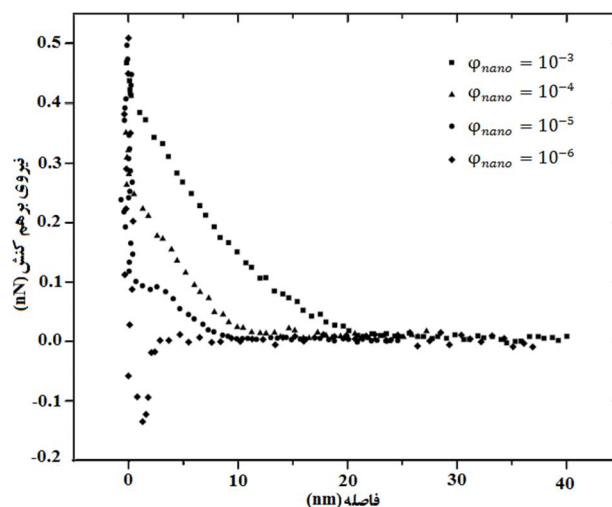
میکروذرات زیر کونیا که به عنوان ماده پایدار شونده استفاده شده‌اند، از شرکت نانومواد تحقیقاتی⁶ خریداری شده‌اند [17]. میکروذرات از میلیون‌ها نانوذره با قطر 40 نانومتر که به یکدیگر چسبیده‌اند و از یکدیگر جدا نمی‌شوند، تشکیل شده‌اند. میکروذرات زیر کونیا بیشتر از یک روز تحت هم زدن و حمام فراصوت⁷ قرار گرفته‌اند، اما تغییری در متوسط اندازه ذرات مشاهده نشده است. قطر میانگین میکروذرات زیر کونیا 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 زیر کونیا 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.

افزودن مواد متفاوت برای جلوگیری از تجمع و تهنشینی 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 توهور و همکاران معرفی شد [5]. در این مطالعه نانوذرات زیر کونیا با بار بسیار زیاد درون سوسپانسیون میکروذرات سیلیکا با بار ناچیز (پی‌اچ برابر با 1/5) قرار گرفتند. مشاهده شد که نانوذرات زیر کونیا هاله‌ای پیرامون میکروذرات سیلیکا ایجاد می‌کنند. عکس‌برداری انعکاس زاویه¹ نشان داد که نانوذرات زیر کونیا به فاصله طول دیبای از سطح میکروذرات قرار می‌گیرند. این عمل باعث می‌شود تا نیروی جاذبه واندرالس 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 ویلینگ [7] نشان دادند هنگامی که نانوذرات دارای بار زیاد هستند، پتانسیل زتای میکروذرات در حضور هاله نانوذرات افزایش می‌یابد. 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 می‌یابد [8].

نیروی وارد در اثر برهم‌کنش صفحه سیلیکا و یک میکروذره تنهای سیلیکا در حضور نانوذرات نیز اندازه‌گیری 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 واندرالس، 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 زیر کونیا افزایش می‌یابد [4].

در بیشتر تحقیقات انجام شده از میکروذرات سیلیکا و نانوذرات زیر کونیا برای بررسی روش پایدارسازی با هاله نانوذرات استفاده شده است. نشان داده شد که نانوذرات زیر کونیا با پتانسیل زتای کم نیز می‌توانند روی سطح میکروذرات سیلیکا با پتانسیل زتای زیاد جذب شوند (پی‌اچ برابر با 5) و تشکیل هاله نانوذرات را بدهند [6].



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

1- Scanning Angle Reflectometry
2- Binary

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

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، پی‌اچ برابر با 3، 5، 6، 8، 10 و 11/5 به عنوان نقاط مورد آزمایش انتخاب شدند. پتانسیل زتای میکروذرات و نانوذرات در پی‌اچ‌های مختلف اندازه‌گیری 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 پی‌اچ‌های 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

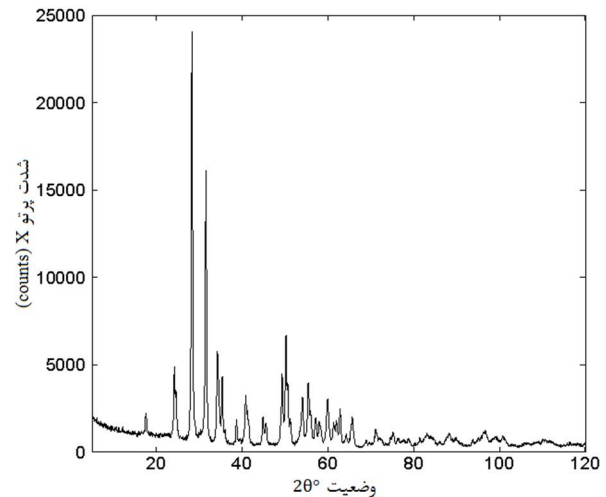
سوسپانسیون‌ها با افزودن جرم مناسب میکروذرات و نانوذرات به آب مقطر آماده شده‌اند. برای محاسبه مقدار ذرات مورد نیاز، از رابطه (1) استفاده شده است [20].

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

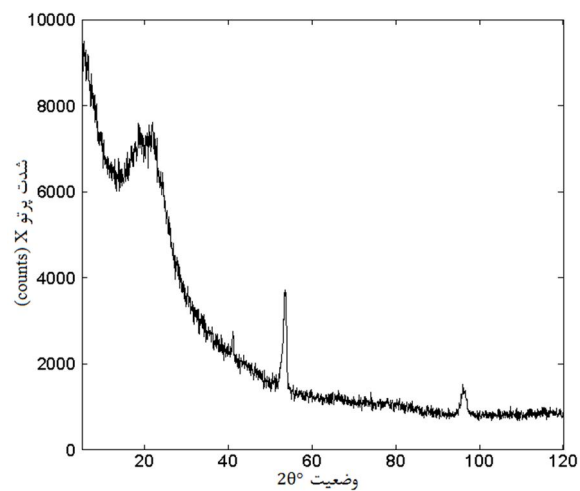
در این رابطه φ_p کسر حجمی میکروذرات یا نانوذرات، N تعداد کل میکروذرات یا نانوذرات، V_p حجم هر ذره به تنهایی و V حجم سوسپانسیون است. بنابراین جرم مورد نیاز از حاصل ضرب چگالی هر نوع ذره در حجم کل ذرات مورد نیاز حاصل می‌شود.

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



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



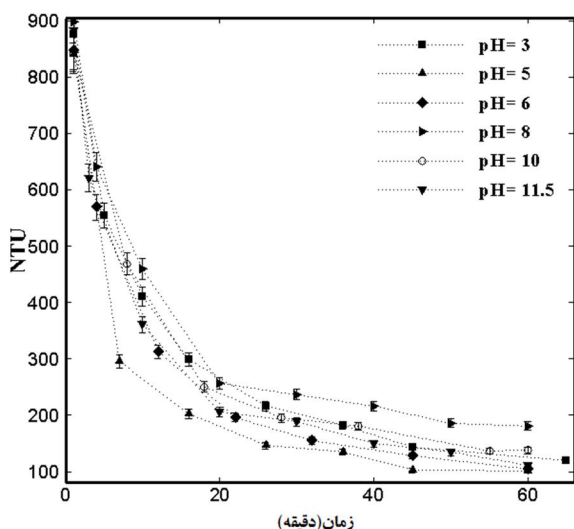
شکل 3 توزیع شدت اشعه ایکس برحسب زاویه پراش، مربوط به نانوذرات سیلیکا

تحلیل این نمودار با استفاده از نرم‌افزار آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شده و از کتابخانه این نرم‌افزار ماهیت ماده مورد آزمایش زیر کونیا 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 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 SiO_2 کبوده 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 شرر³ برابر 34 نانومتر بدست آمده است. محاسبات مربوط به معادله شرر نیز با استفاده از نرم‌افزار آنالیز پرتو ایکس انجام شده است. چگالی نانوذرات برابر $2/63 \text{ g/cm}^3$ است.

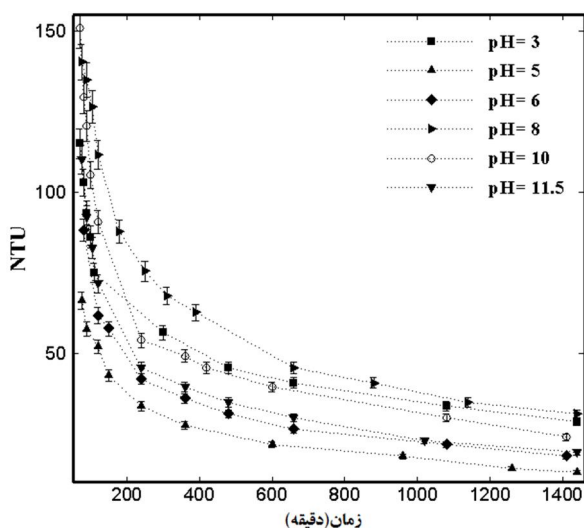
برای انجام آزمایش‌های کدورت‌سنجی از دستگاه کدورت‌سنج سایبرسکن⁴ استفاده شده است [18]. عکس‌برداری با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی⁵ صورت گرفته است. سنجش پتانسیل زتا با استفاده از زتاسنج شرکت مالورن⁶ انجام شده است [19]. دستگاه پی‌اچ‌متر دستی یا مدادی⁷ برای

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 زیر کونیا با غلظت $\phi_{micro} = 1.098 \times 10^{-4}$ در پی‌اچ‌های مختلف بر حسب زمان (کوتاه مدت)



شکل 6 تغییر کدورت سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا با غلظت $\phi_{micro} = 1.098 \times 10^{-4}$ در پی‌اچ‌های مختلف بر حسب زمان (بلند مدت)

شکل‌های 7 و 8 هم نتایج آزمایش کدورت مربوط به سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا در غلظت $\phi_{micro} = 6.86 \times 10^{-5}$ را به ترتیب در کوتاه مدت و بلندمدت نشان می‌دهند. دقت در شکل‌های 5-8 نشان می‌دهد که در پی‌اچ برابر با 5، میکروذرات زیر کونیا کمترین کدورت و در نتیجه کمترین پایداری را دارند. این نتیجه با توجه به اینکه پی‌اچ برابر با 5، نقطه ایزوالکتریک برای ذرات زیر کونیا می‌باشد، قابل توجیه است. میکروذرات در پی‌اچ برابر با 5، دارای بار ناچیز هستند و نیروی جاذبه واندروالس نیروی غالب بر سیستم ذره‌ای حاصل است. در نتیجه تجمع و ته‌نشینی زود هنگام 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 هر چه بار ذرات بیشتر باشد، پایداری 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.

ساعت هم زده می‌شود. سوسپانسیونی که تنها حاوی نانوذرات است به مدت 2 ساعت در حمام فراصوت و سپس به مدت 6 ساعت هم زده می‌شود. 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 می‌شود، مخلوط حاصل به مدت 1 ساعت در حمام اولتراسونیک و به مدت 1 ساعت هم زده می‌شود. 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 می‌شود.

5- نتایج و بحث

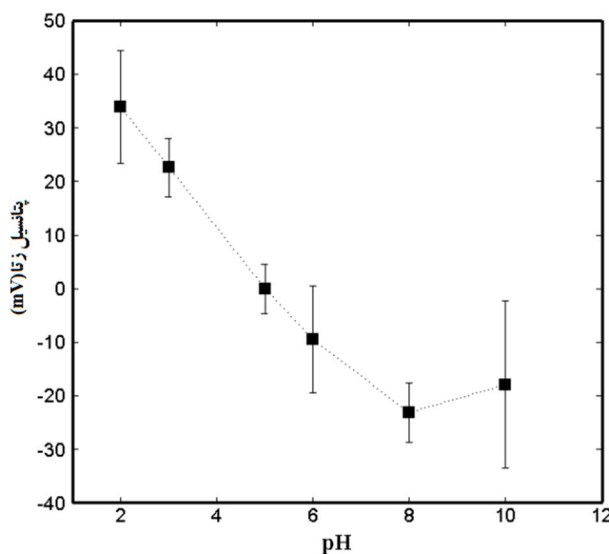
1-5 سوسپانسیون حاوی میکروذرات

پتانسیل زتای میکروذرات در پی‌اچ‌های مختلف و در کسر حجمی 6.86×10^{-5} در شکل 4 آورده شده است. خطا در آزمایش پتانسیل زتا به صورت انحراف معیار¹ توسط دستگاه گزارش می‌شود که در شکل به صورت نوار خطا نشان داده شده است. همان طور که از شکل 4 مشخص است، میکروذرات در پی‌اچ‌های کم، پتانسیل زتای مثبت دارند. پی‌اچ برابر با 5، نقطه ایزوالکتریک برای ذرات زیر کونیا می‌باشد و در پی‌اچ بیشتر از 5، ذرات زیر کونیا پتانسیل زتای منفی دارند.

پایداری سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا در پی‌اچ‌های مختلف و در دو غلظت متفاوت، توسط آزمایش کدورت اندازه‌گیری شده است. شکل‌های 5 و 6 نتایج آزمایش کدورت مربوط به سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا در غلظت $\phi_{micro} = 1.098 \times 10^{-4}$ را به ترتیب در کوتاه مدت و بلندمدت نشان می‌دهند. در آزمایش کدورت با توجه به خطای دستگاه در محدوده مورد استفاده، انحراف معیار از معادله (2) حاصل می‌شود.

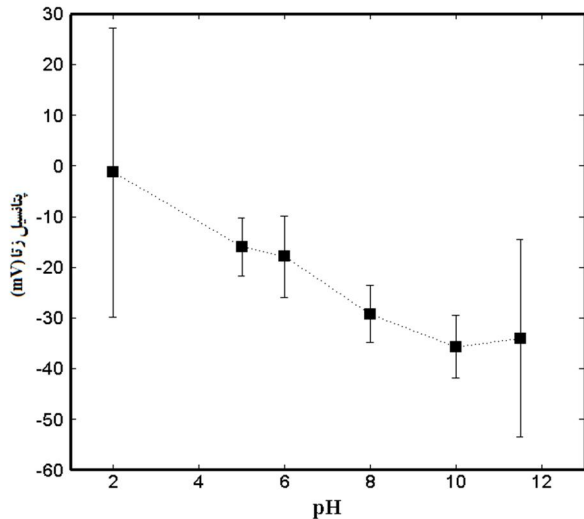
$$SD = 0.04 \times RN + 0.02 \times NTU \quad (2)$$

در معادله (2)، SD معرف انحراف معیار و RN معرف عدد خوانده شده از دستگاه است. انحراف معیار به صورت نوار خطا² در نمودارها نشان داده شده است.

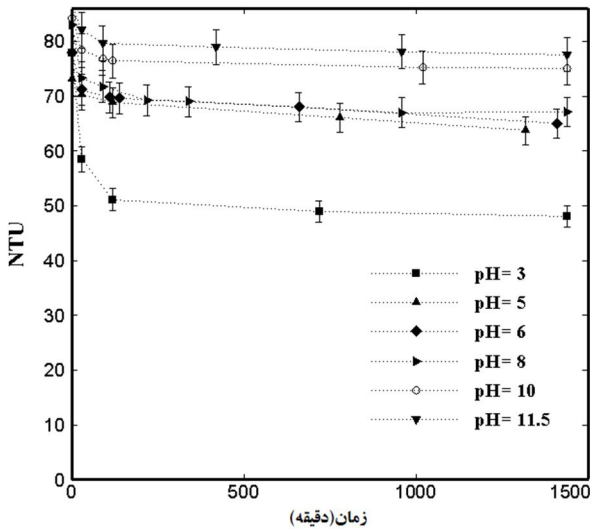


شکل 4 پتانسیل زتای سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا بر حسب پی‌اچ

1- Standard Deviation
2- Error Bar



شکل 9 پتانسیل زتای سوسپانسیون نانوذرات سیلیکا بر حسب پی‌اچ



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

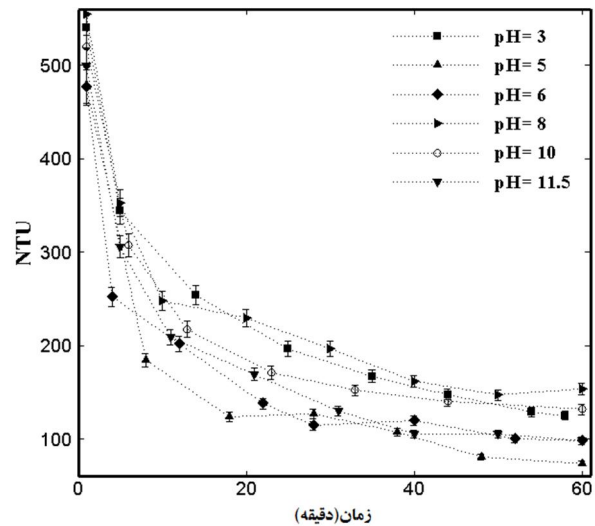
دو غلظت متفاوت از میکروذرات که کدورت آن‌ها در عدم حضور نانوذرات اندازه‌گیری شده بود، برای ترکیب با نانوذرات در نظر گرفته شده‌اند. شکل 11 و 12 به ترتیب نتایج آزمایش کدورت در کوتاه مدت و بلندمدت را برای مخلوط میکروذرات با کسر حجمی میکروذرات برابر با $\varphi_{\text{micro}} = 1.098 \times 10^{-4}$ و کسر حجمی نانوذرات برابر با $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$ 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 $\varphi_{\text{micro}} = 6.86 \times 10^{-5}$ و کسر حجمی نانوذرات برابر با $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$ نمایش می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که وجود کسر حجمی $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$ از نانوذرات در سوسپانسیون میکروذرات، در تمام پی‌اچ‌ها باعث افزایش کدورت شده است. اما این افزایش در پی‌اچ‌های مختلف، متفاوت است. در پی‌اچ برابر با 8، که میکروذرات و نانوذرات دارای بار زیاد هستند، کمترین میزان پایدارسازی نتیجه شده است. در پی‌اچ برابر با 5، که میکروذرات دارای بار ناچیز و نانوذرات دارای بار نسبتاً مناسبی هستند، بیشترین پایداری ثبت شده است. بار ناچیز میکروذرات در پی‌اچ برابر با 5، احتمال قرار گرفتن نانوذرات را پیرامون میکروذرات افزایش می‌دهد. به دلیل برهم‌کنش ضعیف در این حالت نانوذرات به راحتی در چاه پتانسیلی سطح میکروذرات قرار گرفته و هاله نانوذرات را تشکیل می‌دهند.

2-5- سوسپانسیون نانوذرات

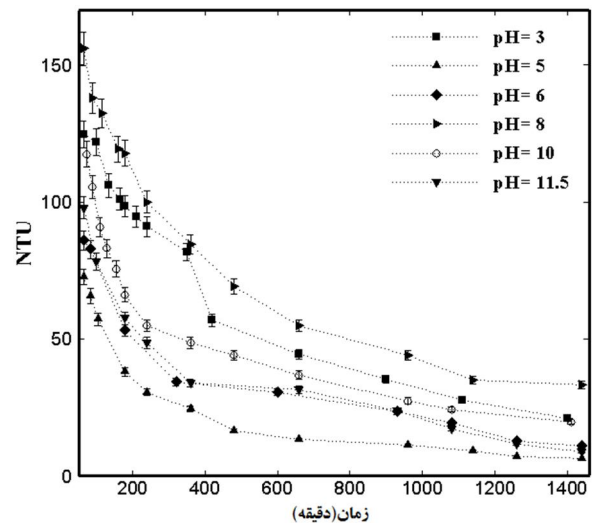
آزمایش پتانسیل زتا از سوسپانسیون نانوذرات در کسر حجمی 5.0×10^{-4} انجام شده است که نتایج آن در شکل 9 نمایش داده شده است. آزمایش پتانسیل زتا نشان می‌دهد که نانوذرات در محدوده مورد آزمایش کار حاضر، همیشه بار منفی دارند. به طور تقریبی می‌توان گفت در پی‌اچ‌های مورد بررسی کار حاضر، بار منفی نانوذرات سیلیکا با پی‌اچ رابطه مستقیم دارد، یعنی هر چه پی‌اچ بیشتر شود، قدر مطلق بار نانوذرات هم بیشتر می‌شود. سنجش پایدارسازی سوسپانسیون نانوذرات نیز در مدت 24 ساعت پس از گذشت آماده‌سازی انجام شده است. این آزمایش برای کسر حجمی نانوذرات برابر با $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$ 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.

3-5- مخلوط دو تایی میکروذرات و نانوذرات

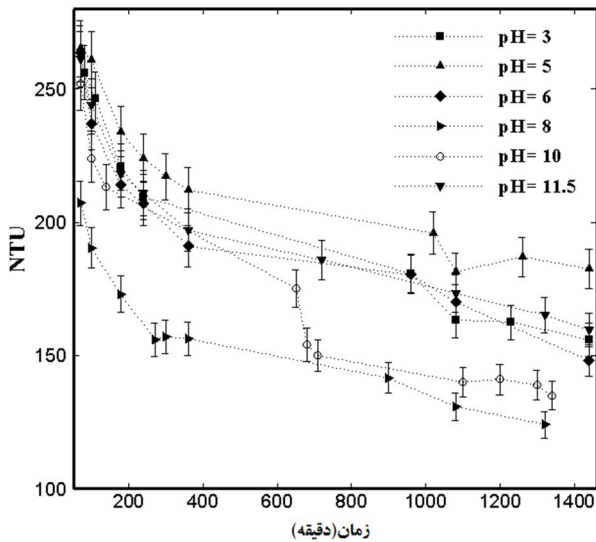
پس از انجام آزمایش‌های پتانسیل زتا و کدورت از سوسپانسیون میکروذرات و نانوذرات، مخلوط میکروذرات در حضور کسر حجمی $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$ از نانوذرات مورد آزمایش قرار گرفته‌اند.



شکل 7 تغییر کدورت سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا با غلظت $\varphi_{\text{micro}} = 6.86 \times 10^{-5}$ در پی‌اچ‌های مختلف بر حسب زمان (کوتاه مدت)



شکل 8 تغییر کدورت سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا با غلظت $\varphi_{\text{micro}} = 6.86 \times 10^{-5}$ در پی‌اچ‌های مختلف بر حسب زمان (بلند مدت)

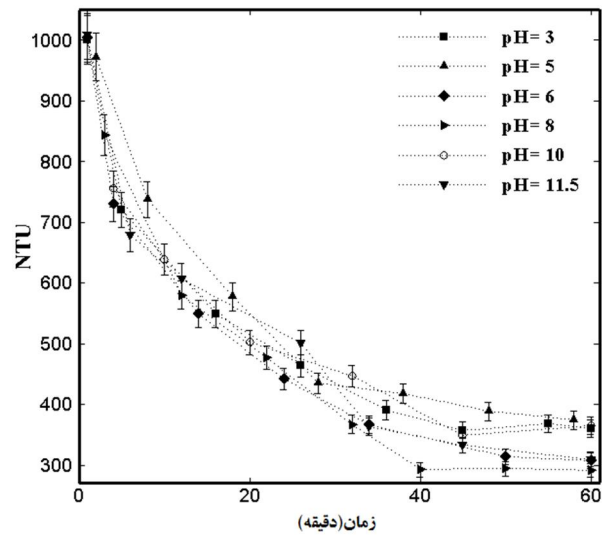


شکل 14 تغییر کدورت مخلوط میکروذرات و نانوذرات بر حسب زمان در بلندمدت با غلظت نانوذرات و میکروذرات $\varphi_{\text{micro}} = 6.86 \times 10^{-5}$ و $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$

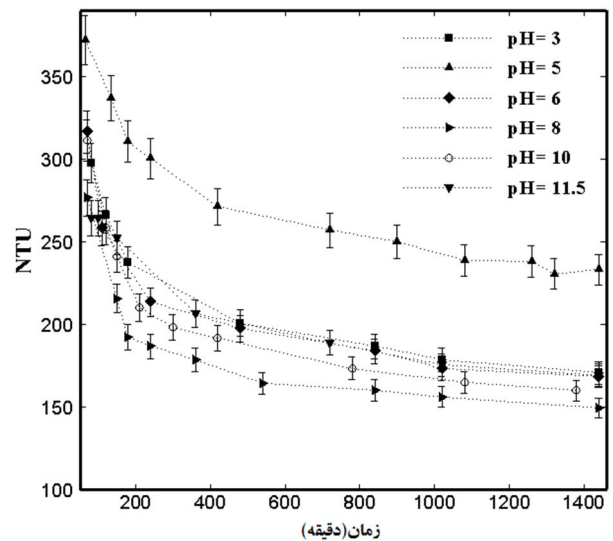
در پی‌اچ برابر با 5، پایداری قابل توجهی بدست آمده است. در هیچ یک از پژوهش‌های پیشین میکروذرات زیر کونیا که دارای چگالی بسیار بالایی هستند با روش هاله نانوذرات پایدار نشده‌اند. در پی‌اچ برابر با 8، که میکروذرات و نانوذرات دارای بار زیاد هستند، نیروی دافعه بین دو گونه باعث جلوگیری از نزدیک شدن نانوذرات به چاه پتانسیلی اطراف میکروذرات شده و هاله نانوذرات نازک‌تری تشکیل 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 پی‌اچ برابر با 6 و پی‌اچ برابر با 11/5، قبل از افزودن نانوذرات می‌توان دریافت که تفاوت چندانی بین این دو شرایط از لحاظ پایداری وجود ندارد. شکل‌های 11-14 نشان می‌دهند که مخلوط میکروذرات و نانوذرات نیز تفاوت قابل ملاحظه‌ای در کدورت در این شرایط از خود نشان نمی‌دهند. این در حالی است که در پی‌اچ برابر با 6، نانوذرات دارای پتانسیل زتای $-17/9\text{mV}$ و در پی‌اچ برابر با 11/5، نانوذرات دارای بار $-34/0\text{mV}$ هستند. می‌توان دریافت که بار میکروذرات نقش مهم‌تر و کلیدی‌تری از بار نانوذرات در میزان عملکرد روش پایدارسازی با استفاده از نانوذرات ایفا می‌کنند. با دقت در شکل‌های 11-14 می‌توان دریافت که سوسپانسیونی که غلظت میکروذرات در آن بیشتر است، پایداری بیشتری را در حالت بهینه نشان می‌دهد. با افزایش غلظت میکروذرات، احتمال قرار گرفتن نانوذرات در چاه پتانسیلی میکروذرات افزایش و در نتیجه هاله نانوذرات و پایداری افزایش می‌یابد.

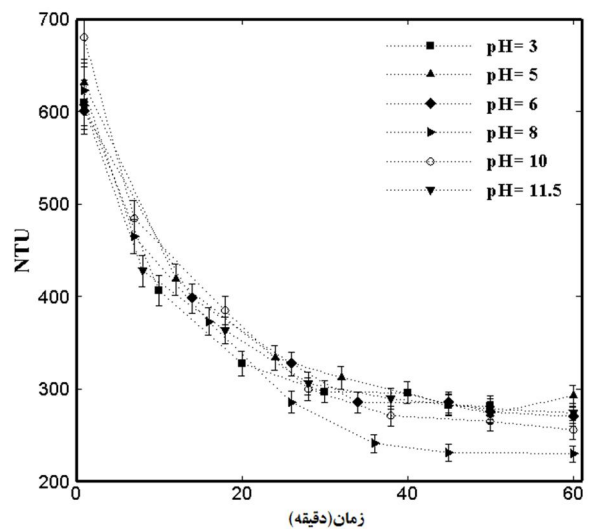
پایداری ناشی از وجود نانوذرات در سوسپانسیون میکروذرات به ایجاد هاله‌ای از نانوذرات پیرامون میکروذرات نسبت داده می‌شود. عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی از وجود هاله نانوذرات در اطراف میکروذرات که در پی‌اچ برابر با 5، گرفته شده است، در شکل 15 نشان داده شده است. نانوذرات در چاه پتانسیلی سطح میکروذرات قرار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



شکل 11 تغییر کدورت مخلوط میکروذرات و نانوذرات بر حسب زمان و در کوتاه مدت با غلظت نانوذرات و میکروذرات $\varphi_{\text{micro}} = 1.098 \times 10^{-4}$ و $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$



شکل 12 تغییر کدورت مخلوط میکروذرات و نانوذرات بر حسب زمان در بلندمدت با غلظت نانوذرات و میکروذرات $\varphi_{\text{micro}} = 1.098 \times 10^{-4}$ و $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$



شکل 13 تغییر کدورت مخلوط میکروذرات و نانوذرات در کوتاه مدت با غلظت نانوذرات و میکروذرات $\varphi_{\text{micro}} = 6.86 \times 10^{-5}$ و $\varphi_{\text{nano}} = 5.0 \times 10^{-4}$

شرایطی که میکروذرات دارای بار کم باشند به عنوان شرایط بهینه برای استفاده از روش پایداری با استفاده از هاله نانوذرات معرفی می‌شود. کمترین پایداری 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.

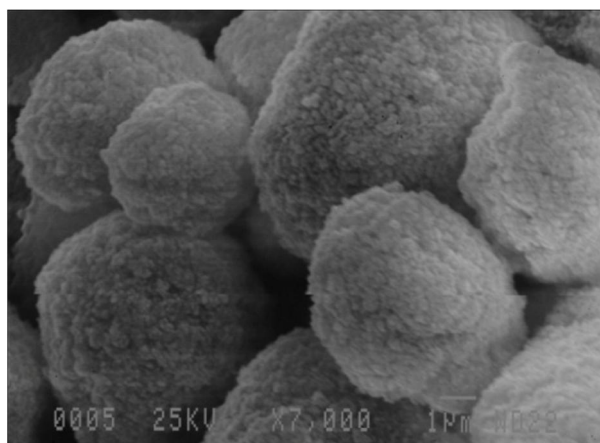
افزایش کسر حجمی نانوذرات درون سوسپانسیون دوتایی، دو رفتار متفاوت در دو محدوده متفاوت را سبب می‌شود. در ابتدا با افزودن کسر حجمی بسیار کم نانوذرات، پایداری رخ می‌دهد. افزودن نانوذرات تا یک مقدار معین سبب افزایش پایداری می‌شود. افزودن بیشتر نانوذرات سبب پیدایش نیروی تخلیه که به فشار اسمتیک سوسپانسیون بستگی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

7- فهرست علائم

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

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.



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 1.52×10^{-4} و کسر حجمی نانوذرات 5.0×10^{-4} می‌باشد. افزایش حضور ذرات به صورت معلق در فضای فاز پیوسته در ظرف (ج) یعنی پس از اعمال روش پایداری با هاله نانوذرات به وضوح در عکس نمایان است.

6- نتیجه‌گیری

سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا که دارای چگالی بسیار بالایی هستند و به سرعت در فاز پیوسته‌ی آب مقطر ته‌نشین می‌شوند، با استفاده از هاله نانوذرات سیلیکا پایدار شده‌اند. از آنجا که تاکنون تحقیق جامعی پیرامون اثر پی‌اچ بر میزان عملکرد روش پایداری با هاله نانوذرات منتشر نشده است، در کار حاضر با انجام آزمایش کدورت در پی‌اچ‌های مختلف، تأثیر پتانسیل زتای ذرات در عملکرد پایداری با روش هاله نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است. مشاهده شده است که پتانسیل زتای میکروذرات نقش کلیدی در میزان عملکرد پایداری با روش هاله نانوذرات دارد. در تمام پی‌اچ‌ها افزایش پایداری سوسپانسیون میکروذرات زیر کونیا در حضور نانوذرات سیلیکا ثبت شده است. اما هنگامی که میکروذرات در نقطه ایزوالکتریک قرار دارند و نانوذرات نیز بار مناسبی دارند، بیشترین پایداری 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.