

مطالعه رفتار پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات لاپونیت در حضور نمک‌های سدیم کلرید و کلسیم کلرید

روشنک فروزانفر^۱، جمال اعلائی^۲، مریم دهستانی^۳، هوشنگ حمیدیان^۱

۱- تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

۲- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمر و پتروشیمیایی، صندوق پستی ۱۳۷-۱۴۶۶۵

۳- کرمان، دانشگاه شهید باهنر، صندوق پستی ۷۶۱۶۹۱۳۳

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای

سال اول، شماره ۲، نسخه ۱،

زمستان ۱۳۹۶، صفحه ۳۷-۲۵

چکیده

چگونگی پراکندگی صفحات لایه‌ای خاک رس در محیط‌های آبی، ساختارهای متفاوتی را ایجاد کرده و بر خواص نهایی سوسپانسیون آبی آنها تأثیر می‌گذارد. از طرف دیگر، حضور الکترولیت‌های مختلف در برخی از کاربردهای صنعتی، پایداری سوسپانسیون‌های خاک رس را تحت تأثیر قرار می‌دهد. با توجه به کاربرد نانوذرات خاک رس در صنایع مختلف و اهمیت این موضوع، در این پژوهش تأثیر روش تهیه، غلظت نانوذرات، نوع و غلظت محیط الکترولیتی و گذشت زمان بر رفتار پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات لاپونیت مطالعه شد. نتایج نشان داد که با تهیه سوسپانسیون‌ها به روش غیر مستقیم، نمونه‌های پایدارتری بوجود می‌آید. مشاهده شد که با افزایش غلظت سدیم کلرید، دافعه بین صفحات خاک رس کاهش یافته و میزان جدایی فازی و ناپایداری سوسپانسیون‌ها در غلظت‌های زیاد این نمک، افزایش می‌یابد. علاوه بر این، دیده شد که با افزایش غلظت نانوذرات لاپونیت، در همه محیط‌های الکترولیتی مورد مطالعه ساختار ژل مانند بوجود می‌آید. در حضور نمک دوظرفیتی کلسیم کلرید اکثر سوسپانسیون‌ها دوفازی و ناپایدار بوده و افزایش غلظت این نمک تأثیر محسوسی بر میزان ناپایداری آنها نداشت. در محیط‌های الکترولیتی حاوی نمک‌های تک ظرفیتی و دوظرفیتی (مورد مطالعه در این پژوهش) غلظت کاتیون کلسیم تعیین کننده نوع رفتار سوسپانسیون‌های نانوذرات لاپونیت از نظر پایداری بود.

واژه‌های کلیدی

سوسپانسیون
نانوذرات لاپونیت
پایداری
سدیم کلرید
کلسیم کلرید

*مسئول مکاتبات:

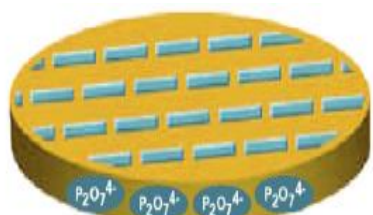
aalaiej@ripi.ir

مقدمه

خاک رس یکی از مواد طبیعی معدنی است که به لحاظ ساختار فیزیکی، شیمیایی و بلورینگی خواص منحصر به فردی در محیط آبی دارد. به همین دلیل در بسیاری از صنایع مانند سرامیک، کاغذ سازی، تصفیه آب و حفاظت محیط زیست، سیمان و بخصوص صنایع نفت کاربردهای فراوانی دارد [۱ و ۲]. چگونگی پراکندگی صفحات خاک رس در محیط‌های آبی و برهمکنش میان این صفحات، منجر به بوجود آمدن ساختارهای گوناگونی از خاک رس گردیده و تأثیر متفاوتی بر خواص نهایی آنها می‌گذارد. در برخی صنایع مانند کاغذ سازی و تصفیه آب فرآیند ته‌نشینی خاک رس مطلوب است. به عنوان مثال می‌توان از ته‌نشینی نانوذرات خاک رس برای نانوفیلتراسیون و تصفیه آب‌های فرآیندی استفاده کرد. در برخی صنایع مانند صنعت سیمان و سرامیک عمدتاً بوجود آمدن ساختار سه‌بعدی اهمیت دارد. دربخشی دیگر از صنایع مانند صنایع نفت، فرآیندهای تشکیل ساختارهای سه‌بعدی و پراکندگی بصورت همزمان مهم بوده و لازم است از فرآیند ته‌نشینی خاک رس جلوگیری به عمل آید [۳ و ۴]. از طرف دیگر حضور نمک‌های مختلف در محیط‌های آبی، پایداری سوسپانسیون‌های خاک رس را تحت تأثیر قرار داده و ممکن است این سیستم‌ها را به سمت لخته شدن و یا تشکیل ساختار سه‌بعدی ژل مانند سوق دهد. به همین دلیل آگاهی از تأثیر غلظت نمک‌های مختلف بر پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات و تعیین آستانه ناپایداری آن‌ها بسیار مهم بوده و تلاش‌های زیادی برای بررسی ابعاد مختلف این موضوع [۵-۱۴] و بهبود رفتار آنها صورت گرفته است [۱۵-۲۲]. استاوینسکی و همکاران [۵] تأثیر غلظت سدیم و کلسیم بر روی ریزساختار بتونیت و کائولین را بررسی نمودند. مشخص گردید که با افزایش غلظت سدیم و کلسیم در سوسپانسیون‌های بتونیت شعاع متوسط توده در ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. شالکوچ و همکاران [۶] با استفاده از مشاهدات چشمی، آزمون‌های رئولوژی و روش‌های تفرق نور، رفتار ذرات مونت موریلونیت را

بررسی نموده و اظهار داشتند که برای این نمونه‌ها در غلظت‌های میانی نمک و غلظت‌های کم ذره رفتار شبه مایع دیده شده و ویسکوزیته آنها قابل مقایسه با آب خالص می‌باشد ولی در غلظت‌های زیاد نمک و غلظت‌های کم و متوسط ذره رسوب دهی و جدایی فازی مشاهده می‌شود. ویتبای و همکاران [۷] رفتار پایداری لاپونیت در محیط الکترولیتی پتاسیم نیترات را با استفاده از تکنیک تفرق نور بررسی کرده و به این نتیجه رسیدند که سوسپانسیون‌های ۰/۳-۰/۵ وزنی لاپونیت در پتاسیم نیترات ۰/۱ مولار کدر بوده و اندازه توده‌ها بین ۱۰-۱۰۰ میکرومتر است. اشبی و همکاران [۸] پایداری ذرات لاپونیت در محیط نمکی سدیم کلرید را بررسی کرده و مشاهده نمودند که با افزایش غلظت نمک در مقدار ثابت لاپونیت، ویسکوزیته نمونه‌ها افزایش می‌یابد. شاهین و همکاران [۹] رفتار سوسپانسیون لاپونیت در محیط سدیم کلرید را بررسی کرده و عنوان کردند که با افزایش غلظت نمک، سرعت تشکیل ساختار سه‌بعدی افزایش می‌یابد. تاناکا و همکاران [۱۰] عنوان کردند که در غلظت‌های کمتر از ۰/۰۰۱ مولار نمک سدیم کلرید، در سوسپانسیون‌های لاپونیت ساختار شیشه‌ای تشکیل می‌شود. جباری و همکاران [۱۱] در تحقیقی به بررسی پایداری ذرات لاپونیت در محیط الکترولیت سدیم کلرید دریافتند که با افزودن نمک، برهمکنش جاذبه بین ذرات نقش اصلی را ایفا کرده و باعث تشکیل کلاسترهای متراکم تر و با ساختار ناهمگون تر می‌شود.

همچنانکه مثال‌های بالا نشان می‌دهد علیرغم تحقیقات گسترده انجام شده بر روی سوسپانسیون‌های لاپونیت، هنوز توافق کلی و عمومی درخصوص رفتار فازی و آستانه ناپایداری آنها وجود ندارد. همچنین تا کنون تحقیقات بسیار محدودی در زمینه تأثیر الکترولیت‌هایی با قدرت یونی زیاد بر رفتار پایداری سوسپانسیون نانوذرات خاک رس صورت گرفته است. در چنین محیط‌هایی ایجاد یک سیستم پایدار بسیار مشکل می‌باشد. در این پژوهش، بخش اول از مطالعات انجام شده در خصوص بررسی رفتار پایداری نانوذرات خاک



disc ~ 25 nm diameter by 0.92 nm thick

شکل ۱- تصویر شماتیک نانوذره لاپونیت XLS

مخلوط گردید (مدت ۳ ساعت).

۲- روش غیرمستقیم: در این روش ابتدا نانوذرات لاپونیت بوسیله همزن مغناطیسی در آب مقطر پراکنده شد (به مدت ۳ ساعت) و سپس محلول الکترولیتی مورد نظر به آن اضافه گردید و اختلاط نهایی بوسیله همزن مغناطیسی صورت پذیرفت.

روش اندازه گیری پایداری نمونه‌ها

از روش‌ها و شاخص‌های مختلفی می‌توان برای ارزیابی رفتار پایداری نانوذرات در محلول‌ها استفاده نمود مانند ریولوژی، اسمومتری، شکست مضاعف ((Birefringence)، تفرق نور پویا (Dynamic light scattering)، پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (Small angle X-ray scattering)، تفرق نور ایستا (Static light scattering) و مشاهدات چشمی [۶، ۷، ۱۱، ۲۱ و ۲۴]. با توجه به حجم آزمون‌ها، در این پژوهش بررسی پایداری نمونه‌ها با تعیین تعداد فازها (با روش ساده مشاهدات چشمی) و همچنین اندازه گیری ارتفاع فاز شفاف انجام شد (شکل ۲).

بر این اساس نمونه‌ها از نظر وضعیت پایداری مطابق جدول ۱ طبقه بندی شدند.

نتایج و بحث

پایداری نانوذرات خاک رس در آب مقطر

در بررسی رفتار سوسپانسیون نانوذرات لاپونیت با غلظت‌های مختلف در آب مقطر مشاهده شد که

رس از نوع لاپونیت در محلول‌های مختلف الکترولیتی برای کاربرد در صنایع نفت گزارش شده است. نتایج مطالعات انجام شده در زمینه بکارگیری روش‌های مختلف برای پایدار سازی این سوسپانسیون‌ها در مقالات بعدی گزارش خواهد شد.

تجربی

مواد

مواد مورد استفاده عبارتند از: نمک سدیم کلرید با درصد خلوص ۹۹ محصول شرکت مرک آلمان، نمک کلسیم کلرید دو آبه با درصد خلوص ۹۹/۵ محصول شرکت مرک آلمان، نانوذرات خاک رس لاپونیت (با نام تجاری XLS، محصول شرکت راک وود انگلستان). پودر سفیدرنگ لاپونیت متشکل از دیسک‌هایی با قطر حدود ۲۵ نانومتر و ضخامت حدود ۱۲ نانومتر است. چگالی آن ۲/۵۳ گرم بر سانتیمتر مکعب بوده و سطح و لبه‌های نانوذرات لاپونیت دارای بار منفی است (شکل ۱).

محلول‌های الکترولیتی

محلول نمک‌های سدیم و کلسیم کلرید با غلظت‌های مختلف و سه نوع مخلوط آنها (الکترولیت ۱ با قدرت یونی ۰/۶۵ M (غلظت سدیم کلرید: ۰/۵ مولار، غلظت کلسیم کلرید: ۰/۰۵ مولار)، الکترولیت ۲ با قدرت یونی ۱/۳ M (غلظت سدیم کلرید: ۱ مولار، غلظت کلسیم کلرید: ۰/۱ مولار)، و الکترولیت ۳ با قدرت یونی ۲/۶ M (غلظت سدیم کلرید: ۲ مولار، غلظت کلسیم کلرید: ۰/۲ مولار) در انجام آزمون‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

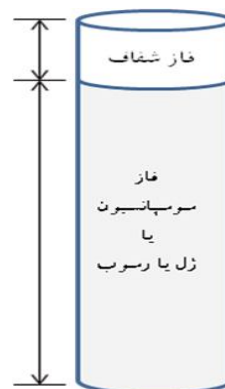
روش‌ها

روش اختلاط نانوذرات با محلول‌های الکترولیتی

برای اختلاط نانوذرات با محلول‌های الکترولیتی از دو روش استفاده شد:

۱- روش مستقیم: در این روش نانوذرات لاپونیت به صورت مستقیم به محلول‌های الکترولیتی با غلظت مورد نظر افزوده شده و به وسیله یک همزن مغناطیسی

تمامی این سوسپانسیون‌ها در آب مقطر پایدار بوده و حتی پس از گذشت یک ماه نیز دچار جدایی فازی نمی‌شوند (شکل ۳). هنگامی که نانوذرات لاپونیت در آب قرار می‌گیرند، هیدراته و متورم شده و فاصله بین صفحات افزایش می‌یابد (شکل ۴). عقیده بر آن است که دافعه بین سطح - سطح و لبه - لبه صفحات آنیونی لاپونیت موجب پایداری سوسپانسیون آنها می‌شود [۲۵]. آزمون‌های انجام شده نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات، سوسپانسیون از مایع بی‌رنگ به ژل سفید رنگ تغییر حالت می‌دهد. این پدیده می‌تواند ناشی از کاهش تحرک نانوذرات به علت هم‌پوشانی لایه‌های الکتریکی دوگانه اطراف هر ذره باشد که باعث تشکیل ساختارهای ژل مانند و افزایش کدورت سوسپانسیون‌ها می‌شود (شکل ۵) [۳ و ۲۶].



شکل ۲- شماتیک رفتار فازی سوسپانسیون‌های خاک رس



شکل ۳- پایداری سوسپانسیون‌های مختلف نانوذرات لاپونیت در آب مقطر پس از گذشت یک ماه (غلظت نانوذرات به ترتیب از چپ به راست ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی).

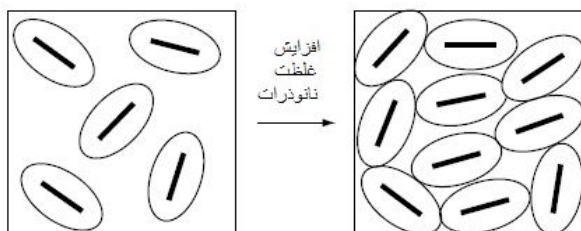
پایداری نانوذرات لاپونیت در محلول‌های الکترولیتی

تأثیر روش اختلاط

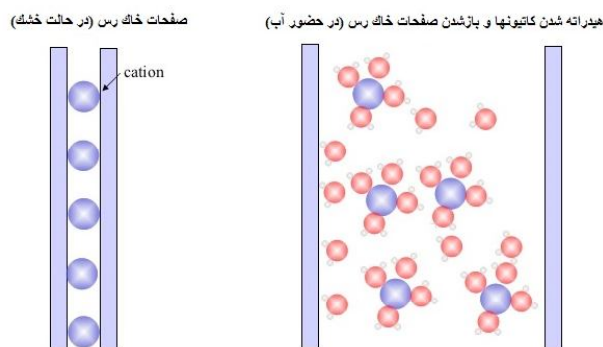
برای بررسی تأثیر روش اختلاط نانوذرات لاپونیت بر پایداری آنها در محلول‌های الکترولیتی، غلظت‌های

جدول ۱- طبقه‌بندی وضعیت پایداری نمونه‌ها بر اساس مشاهدات چشمی

مشخصات	وضعیت پایداری نمونه
نمونه‌هایی که به صورت سوسپانسیون تک فاز بودند.	پایدار سوسپانسیون یکنواخت (هموژن)
نمونه‌هایی که به صورت ژل تک فاز و بسیار ویسکوز بودند.	ژل یکنواخت (هموژن)
نمونه‌هایی که ارتفاع فاز شفاف آنها کمتر از ۲٪ ارتفاع کل محلول بود.	شبه پایدار جدایی فاز جزئی
نمونه‌هایی که جدایی فازی مشخصی نداشته و در صورت تکان دادن آنها فقط یک لایه رسوب نازک در ته ظرف قابل مشاهده بود.	رسوب جزئی
نمونه‌هایی که دچار جدایی فازی شده و ارتفاع فاز شفاف آنها بین ۲٪ تا ۵۰٪ ارتفاع کل نمونه بود.	ناپایدار رسوبات حجیم
نمونه‌هایی که دچار جدایی فازی شدید شده و ارتفاع فاز شفاف آنها بیش از ۵۰٪ ارتفاع کل نمونه بود.	رسوبات فشرده



شکل ۵- شماتیک هم پوشانی لایه‌های الکتریکی دوگانه اطراف هر ذره و بوجود آمدن ساختار ژل مانند در اثر افزایش غلظت نانوذرات لاپونیت در آب مقطر (خطوط ضخیم سیاه رنگ نشانگر یک صفحه نانوذره و بیضی اطراف هر خط نشان دهنده محدوده لایه دوگانه الکتریکی می باشد).



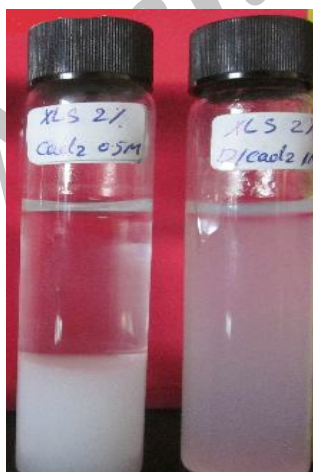
شکل ۴- شماتیک باز شدن صفحات خاک رس در حضور آب

کمتر از حالتی است که کاتیونها در کنار صفحات باز نشده لاپونیت - که فاصله بسیار کمی از یکدیگر دارند (۱ نانومتر) - قرار می گیرند [۲۷]. لذا در ادامه پژوهش، سوسپانسیون‌ها با روش دو مرحله‌ای تهیه شد.

پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات لاپونیت در محلول نمک تک ظرفیتی سدیم کلرید

برای بررسی رفتار پایداری نانوذرات لاپونیت در الکترولیت‌های تک ظرفیتی، محلول سدیم کلرید انتخاب

کلسیم کلرید با دو روش مستقیم و غیرمستقیم تهیه و رفتار پایداری آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه‌های تهیه شده به روش مستقیم زودتر رسوب کرده و ناپایدارتر بودند (شکل ۶). عقیده بر آن است که در روش غیرمستقیم، پس از پراکنده شدن نانوذرات لاپونیت در آب مقطر، در اثر نیروی دافعه بین لایه‌های دوگانه، صفحات دیسکی شکل لاپونیت از یکدیگر فاصله می گیرند. در چنین شرایطی احتمال هم پوشانی کامل صفحات آنیونی لاپونیت بوسیله کاتیون‌های نمک بسیار



(ب)

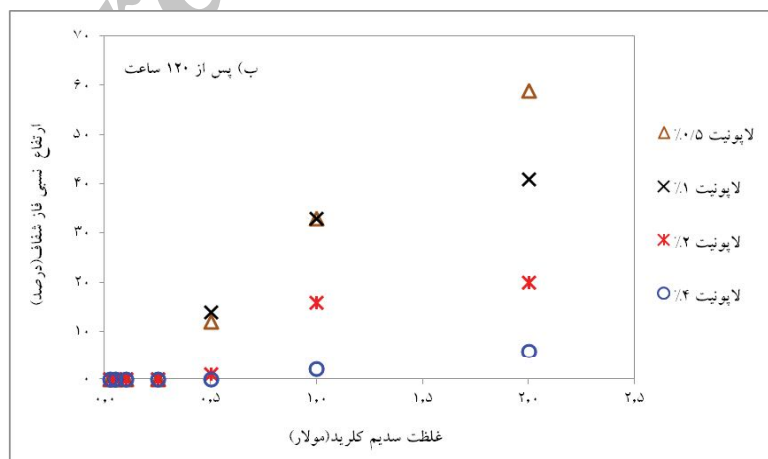
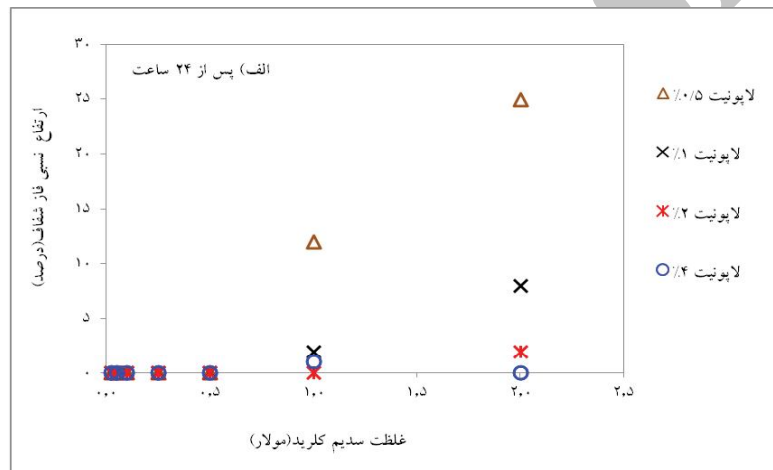


(الف)

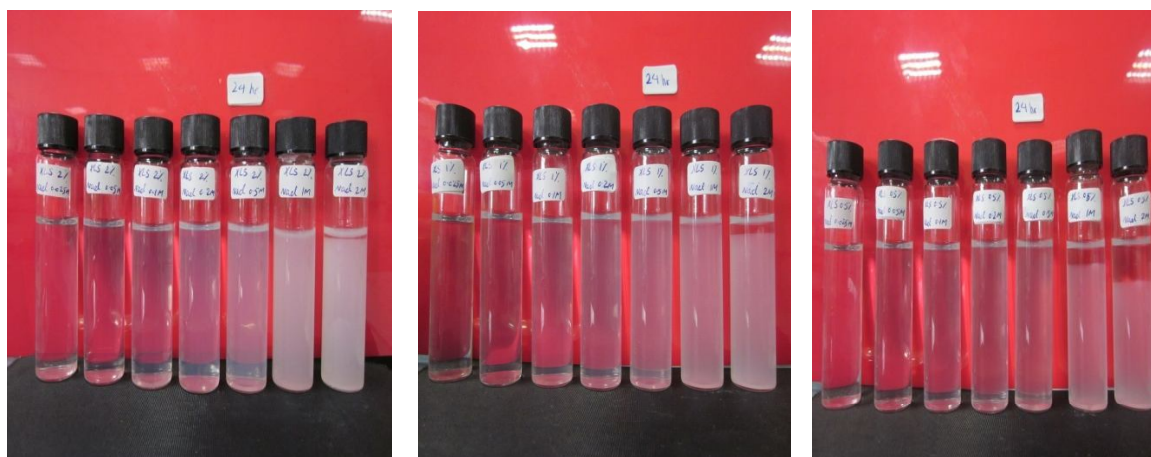
شکل ۶- تاثیر روش اختلاط بر پایداری نانوذرات لاپونیت با غلظت ۲ درصد وزنی پس از ۲۴ ساعت الف: محلول سدیم کلرید ۱ مولار، ب: محلول کلسیم کلرید ۰/۵ مولار (در هر تصویر نمونه سمت چپ به روش مستقیم و نمونه سمت راست به روش غیرمستقیم تهیه شده است).

نانوذرات لاپونیت، برهمکنش بین کاتیون‌های نمک و سطوح و لبه‌های آنیونی لاپونیت، موجب کاهش دافعه بین دیسک‌های لاپونیت و نزدیک تر شدن این صفحات به یکدیگر می‌شود. در واقع با افزایش غلظت نمک، ضخامت لایه دوگانه اطراف سطوح آنیونی لاپونیت کاهش یافته و لایه‌های دوگانه متراکم تر شده (شکل ۹) و دافعه بین آنها کاهش می‌یابد. این موضوع سبب جدایی فازی در نمونه‌ها می‌شود (شکل ۸). عقیده بر آن است که در غلظت‌های کم نمک، تجمع‌اتی با ساختار لبه-سطح ایجاد می‌شود ولی با افزایش غلظت کاتیونها، دافعه بین صفحات لاپونیت کاهش بیشتری یافته و ممکن است تجمع‌اتی با ساختار سطح-سطح

گردید. غلظت نهایی سدیم کلرید در سوسپانسیون‌های مختلف برابر با ۰/۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ مولار بود. نتایج این بررسی‌ها در شکل ۷ آورده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود برای تمامی نمونه‌ها با افزایش غلظت نمک سدیم کلرید تا حدود ۰/۵ مولار، افزایش درصد حجمی فاز شفاف و ناپایداری سوسپانسیون‌ها ناچیز بوده ولی در غلظت‌های بالاتر این نمک، دوفازی شدن و ناپایداری سوسپانسیون‌ها قابل توجه می‌شود. همانگونه که قبلاً نشان داده شد (شکل ۴) در غیاب نمک، دافعه بین سطح-سطح و لبه-لبه صفحات آنیونی لاپونیت موجب پایداری سوسپانسیون آنها می‌شود. با افزودن نمک به سوسپانسیون پایدار



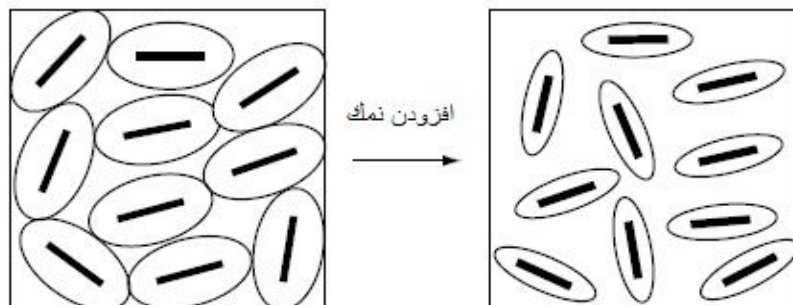
شکل ۷- درصد حجمی ارتفاع فاز شفاف نمونه‌های لاپونیت در محیط سدیم کلرید



شکل ۸ - رفتار پایداری سوسپانسیون‌های لاپونیت در حضور غلظت‌های مختلف سدیم کلرید پس از ۲۴ ساعت (غلظت نانوذرات در تصویر سمت راست ۰/۵ درصد وزنی، تصویر میانی ۱ درصد وزنی و در تصویر سمت چپ ۲ درصد وزنی است - در هر تصویر، غلظت نمک از چپ به راست افزایش می‌یابد)

گذشت زمان میزان برهمکنش‌های الکترواستاتیکی که منجر به تشکیل رسوب و افزایش درصد حجمی فاز شفاف می‌شود، افزایش می‌یابد. نتایج آزمون‌ها نشان داد که تاثیر غلظت نمک بر رفتار پایداری سوسپانسیون‌ها وابسته به غلظت نانوذرات بوده و با افزایش غلظت نانوذرات، درصد حجمی فاز شفاف کاهش یافته و حالت نمونه‌ها به سمت ژل شدن پیش می‌رود. همچنانکه قبلاً اشاره شد با افزایش غلظت نانوذرات لاپونیت، تحرک نانوذرات به علت هم‌پوشانی لایه‌های الکتریکی دوگانه اطراف هر ذره کاهش یافته و ساختارهای سه بعدی ژل مانند ایجاد می‌گردد [۱۱].

و رسوبات فشرده‌تر ایجاد شود [۹، ۲۶ و ۲۷]. در واقع در غلظت‌های زیاد نمک، طول دمای (ضخامت لایه دوگانه) کاهش یافته و دافعه کولمبی (دافعه الکترواستاتیکی) بین صفحات ضعیف‌تر می‌شود و توانایی غلبه بر جاذبه قوی و اندروالسی لاندن را از دست می‌دهد در نتیجه تمایل به توده‌ای شدن و جدایی فازی و ناپایداری سوسپانسیون‌ها بیشتر می‌شود [۶]. در ادامه بررسی‌ها مشخص شد که با گذشت زمان‌های بیشتر (۱۲۰ ساعت)، درصد حجمی فاز شفاف افزایش بیشتری می‌یابد (شکل ۷-ب) که ناشی از وابسته بودن فرآیند جدایی فازی با زمان است. به عبارت دیگر با



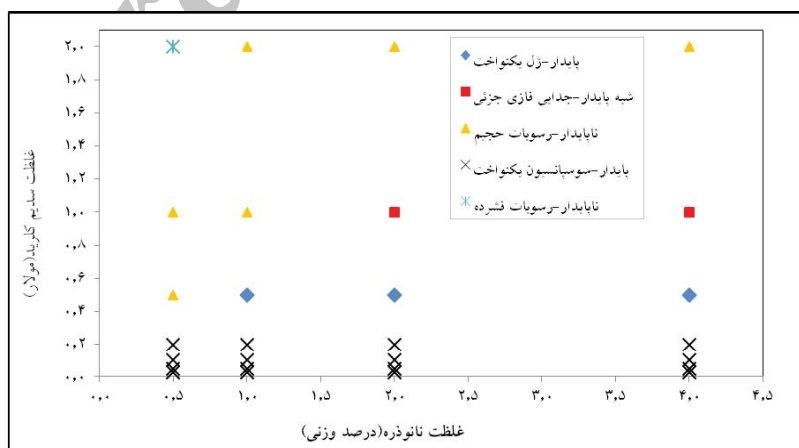
شکل ۹ - تاثیر افزودن نمک بر پراکندگی نانوذرات (خطوط ضخیم سیاه‌رنگ نشانگر یک صفحه نانوذره و بیضی اطراف هر خط نشان‌دهنده محدوده لایه دوگانه الکتریکی)

تک ظرفیتی است [۵]. از طرف دیگر این کاتیون‌ها با سازوکار پل زدن بین سطوح آنیونی نانوذرات لاپونیت توانایی ایجاد ساختارهای سه بعدی ژل مانند را دارند [۱۱]. به همین دلیل در غلظت‌های کم نمک کلسیم کلرید، تاثیر کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی اطراف صفحات نانوذرات غالب بوده و جدایی فازی و ناپایداری در سوسپانسیونها دیده می شود ولی با افزایش غلظت یون کلسیم، به دلیل بوجود آمدن ساختارهای سه بعدی، حجم رسوبات در مقدار ثابتی باقی می ماند. در بررسیهای تکمیلی مشاهده شد که با گذشت زمان ۱۲۰ ساعت، برای سوسپانسیون‌های حاوی غلظت‌های کم و متوسط نانوذرات لاپونیت، حجم ناحیه رسوبی کاهش بیشتری یافته و ارتفاع فاز شفاف افزایش می یابد (شکل ۱۰-ب). این پدیده را می توان به تکمیل برهمکنش بین کاتیون‌های نمک و سطوح و لایه‌های آنیونی لاپونیت، کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی اطراف صفحات لاپونیت و کاهش دافعه بین دیسک‌های لاپونیت و نزدیک تر شدن آنها به یکدیگر در اثر گذشت زمان، نسبت داد [۹]. با این وجود، مشاهده شد که تاثیر غلظت این نمک بر رفتار پایداری سوسپانسیون‌ها نیز وابسته به غلظت نانوذرات بوده و با افزایش غلظت لاپونیت درصد حجمی فاز

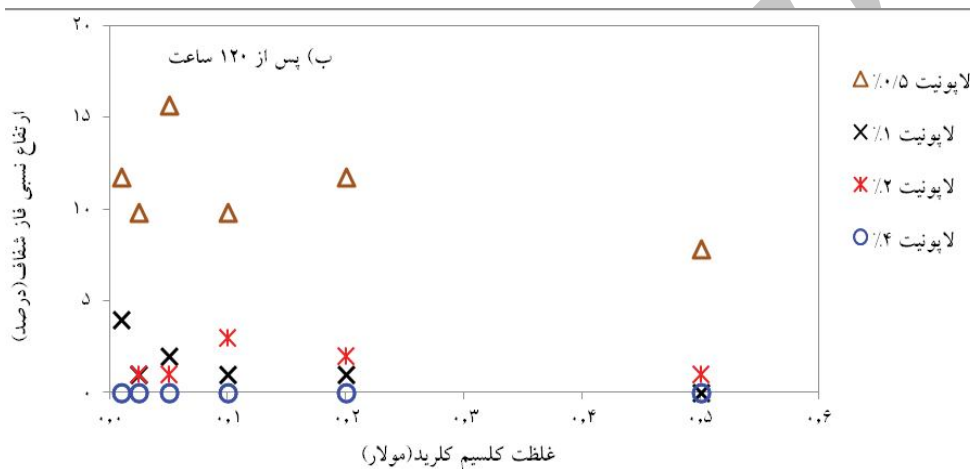
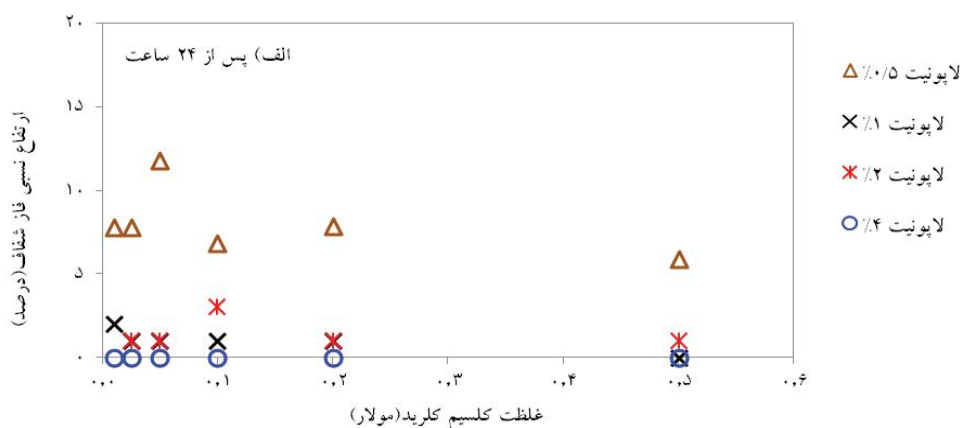
به منظور جمع بندی رفتار پایداری سوسپانسیونهای لاپونیت در محلول الکترولیتی سدیم کلرید، نتایج آزمونهای پایداری، بر اساس طبقه بندی جدول ۱، در شکل ۱۰ بصورت نمودار فازی رسم شده است.

پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات لاپونیت در محلول نمک دوظرفیتی

برای بررسی پایداری سوسپانسیون نانوذرات لاپونیت در الکترولیت‌های دوظرفیتی، محلول کلسیم کلرید انتخاب گردید. برای این منظور سوسپانسیون‌هایی از نانوذرات در آب مقطر تهیه و سپس با محلول نمک کلسیم کلرید به غلظت مورد نظر رسانده شد (روش غیرمستقیم). غلظت نهایی کلسیم کلرید ۰/۰۱، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ مولار بود. نتایج بدست آمده در (شکل‌های ۱۰ و ۱۱) نشان می دهد که سوسپانسیون‌های حاوی غلظت‌های کم و متوسط نانوذرات لاپونیت (۰/۵ و ۱ درصد) حتی در غلظت‌های کم این نمک دوظرفیتی نیز دوفازی بوده ولی افزایش غلظت نمک دوظرفیتی کلسیم کلرید، تأثیر محسوسی بر افزایش ارتفاع نسبی فاز شفاف و میزان ناپایداری نمونه‌ها ندارد. از یک طرف توانایی کاتیون‌های دوظرفیتی کلسیم در متراکم کردن لایه دوگانه اطراف ذرات باردار بیشتر از سدیم



شکل ۱۰- نمودار فازی (حالت فیزیکی) نانوذرات لاپونیت در محیط سدیم کلرید پس از ۱۲۰ ساعت



شکل ۱۰- درصد حجمی ارتفاع فاز شفاف نمونه‌های لاپونیت در محیط کلسیم کلرید

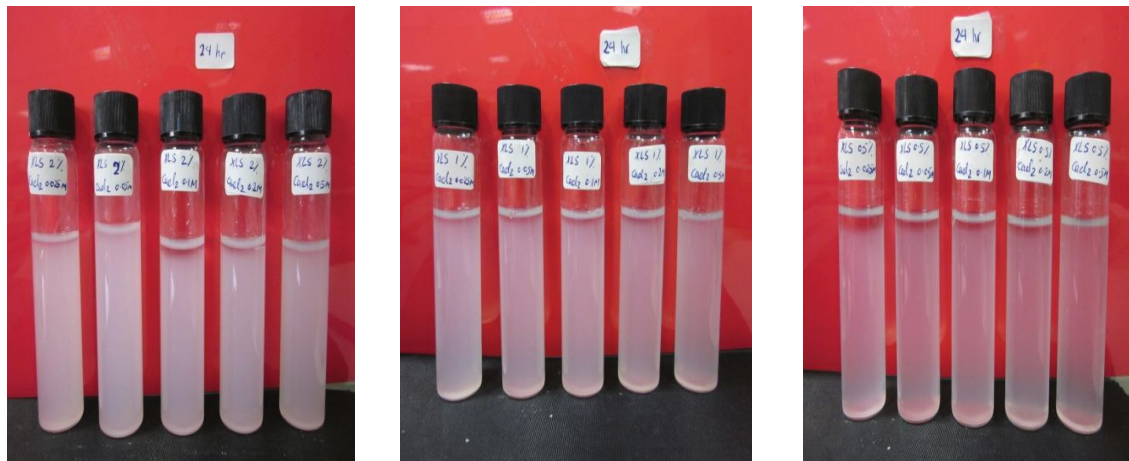
نمک‌های تک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی بصورت هم‌زمان حضور دارند، بمنظور بررسی این موضوع رفتار پایداری سوسپانسیون نانوذرات لاپونیت در سه نوع الکترولیت با قدرت یونی مختلف (۰/۲۶ M، ۱/۳ M و ۰/۶۵ M) مورد ارزیابی قرار گرفت. در این بررسی‌ها، ابتدا سوسپانسیون نانوذرات لاپونیت در آب مقطر تهیه و سپس با الکترولیت مورد نظر مخلوط گردید (به مدت ۲۴ ساعت). نتایج در جدول ۲ آورده شده است. بر اساس این جدول، با افزایش قدرت یونی الکترولیت‌ها از ۰/۶۵ مولار به ۲/۶ مولار، تغییر محسوسی در رفتار پایداری نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود ولی تاثیر افزایش غلظت نانوذرات بر رفتار پایداری سوسپانسیون‌ها قابل توجه است. همچنانکه مشاهده می‌شود سوسپانسیون‌های رقیق لاپونیت (با

شفاف کاهش یافته و حالت نمونه‌ها به سمت ژل شدن پیش می‌رود که می‌تواند ناشی از افزایش چگالی بار الکتریکی صفحات آنیونی و کاهش تحرک آنها به علت هم پوشانی لایه‌های الکتریکی دوگانه اطراف هر ذره باشد [۱۱].

بخشی از نتایج بررسی پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات لاپونیت در محیط کلسیم کلرید بر اساس طبقه‌بندی جدول ۱، در نمودار فازی زیر (شکل ۱۲) جمع‌بندی شده است.

پایداری سوسپانسیون نانوذرات در الکترولیت‌های حاوی نمک‌های تک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی

با توجه به اینکه در برخی از کاربردهای صنعتی



شکل ۱۱- رفتار پایداری سوسپانسیون‌های لاپونیت در حضور غلظت‌های مختلف کلسیم کلرید پس از ۲۴ ساعت (غلظت نانوذرات در تصویر سمت راست ۰/۵ درصد وزنی، تصویر میانی ۱ درصد وزنی و در تصویر سمت چپ ۲ درصد وزنی است- در هر تصویر، غلظت نمک از چپ به راست افزایش می‌یابد)

تعیین‌کننده نوع رفتار این سوسپانسیون‌ها از نظر پایداری می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تاثیر روش تهیه، غلظت نانوذرات، نوع و غلظت محیط الکترولیتی و گذشت زمان بر رفتار پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات لاپونیت مورد

غلظت ۱ درصد وزنی و یا کمتر) در هر سه الکترولیت ناپایدار بوده و حجم رسوبات آنها قابل توجه است ولی با افزایش غلظت نانوذرات، پایداری نمونه‌ها بهتر شده و حالت فیزیکی آنها به سمت ژل شدن متمایل می‌شود. رفتار سوسپانسیون‌ها در این الکترولیت‌ها مشابه با رفتار آنها در محیط کلسیم کلرید بوده و به نظر می‌رسد که غلظت کاتیون دوظرفیتی کلسیم



شکل ۱۲- نمودار فازی (حالت فیزیکی) نانوذرات لاپونیت در محیط کلسیم کلرید پس از ۱۲۰ ساعت

جدول ۲ - رفتار پایداری سوسپانسیون نانوذرات لاپونیت در الکترولیت‌های مختلف پس از گذشت ۱۲۰ ساعت

غلظت نانو ذرات (لاپونیت (درصد وزنی)	الکترولیت ۱ (قدرت یونی ۰/۶۵ مولار)	الکترولیت ۲ (قدرت یونی ۱/۳ مولار)	الکترولیت ۳ (قدرت یونی ۲/۶ مولار)
۰/۱	ناپایدار- رسوبات حجیم	ناپایدار- رسوبات حجیم	ناپایدار- رسوبات حجیم
۰/۲۵	ناپایدار- رسوبات حجیم	ناپایدار- رسوبات حجیم	ناپایدار- رسوبات حجیم
۰/۵	ناپایدار- رسوبات حجیم	ناپایدار- رسوبات حجیم	ناپایدار- رسوبات حجیم
۱	شبه پایدار- جدایی فاز جزئی	شبه پایدار- جدایی فاز جزئی	شبه پایدار- جدایی فاز جزئی
۲	شبه پایدار- جدایی فاز جزئی	شبه پایدار- جدایی فاز جزئی	شبه پایدار- جدایی فاز جزئی
۴	پایدار- ژل یکنواخت	پایدار- ژل یکنواخت	پایدار- ژل یکنواخت
۶	پایدار- ژل یکنواخت	پایدار- ژل یکنواخت	پایدار- ژل یکنواخت

کم و متوسط نانوذرات لاپونیت حتی در غلظت‌های کم نمک دوظرفیتی کلسیم کلرید نیز دوفازی بوده و افزایش غلظت این نمک، تأثیر محسوسی بر میزان ناپایداری آنها نداشت. همچنین مشاهده شد که با گذشت زمان، حجم ناحیه رسوبی کاهش می‌یابد. در پایان مشخص شد که در محیط‌های الکترولیتی مخلوط نمک‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی (مورد مطالعه در این پژوهش)، غلظت کاتیون دوظرفیتی کلسیم تعیین کننده نوع رفتار سوسپانسیون‌ها نانوذرات لاپونیت از نظر پایداری است. در ادامه پژوهش، پایدارسازی نانوذرات خاک رس در محیط‌های الکترولیتی بوسیله روش‌های مختلف مورد توجه قرار گرفت که در مقالات بعدی گزارش خواهد شد.

مطالعه قرار گرفت. مشاهده شد که این سوسپانسیون‌ها در آب مقطر پایدار بوده و حتی پس از گذشت یک ماه نیز دچار جدایی فازی نمی‌شوند. بر اساس آزمون‌های انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که برای تهیه سوسپانسیون نانوذرات در محیط‌های الکترولیتی بهتر است از روش غیرمستقیم استفاده شود. مشاهده شد که با افزایش غلظت نانوذرات لاپونیت در همه محیط‌های الکترولیتی مورد مطالعه، سوسپانسیون‌ها به سمت تشکیل ساختار ژل مانند پیش می‌روند. با افزایش غلظت نمک سدیم کلرید، پایداری سوسپانسیون‌ها کاهش یافته و در غلظت‌های زیاد این نمک، میزان جدایی فازی نمونه‌ها قابل توجه می‌شود. سوسپانسیون‌های حاوی غلظت‌های

مراجع

- 1- Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Prepration to Processing, *Polym. Sci.*, 28, 1539-1641, 2003.
- 2- Bergaya F., Theng B.K.G., and Lagaly, G., *Handbook of Clay Science*, Elsevier Science, 141-171, 2006.
- 3- Lagaly G. and Ziesmer S., *Colloid Chemistry of Clay Minerals: the Coagulation of Montmorillonite Dispersions*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100 –102, 105-128, 2003.
- 4- Koshniyat A., Hashemi A., Aalaie J. and Duobis C., Effect of Surface Modification of Bentonite Nanoclay With Polymers on its Stability in an Electrolyte Solution, *Poly. Sci. Ser. B.*, 54, 61-72, 2012.
- 5- Stawinski J., Wierzchos J. and Gonzalez M.T.G., Influence of Calcium and Sodium Concentration on the Microstructure Bentonite and Kaolin, *Clays Clay Miner.*, 38, 617-622, 1990.
- 6- Shalkevich A., Stradner A., Bhat S.K., Muller F. and Schurtenberger, P., Cluster, Glass, and Gel Formation and Viscoelastic Phase Separation in Aqueous Clay Suspensions, *Langmuir*, 23, 3570-80, 2007.
- 7- Whitby C.P., Effect of oil Soluble Surfactant in Emulsions Stabilised by Clay Particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 323, 410-419, 2008.
- 8- Ashby N.P. and Binks B. P., Pickering Emulsions Stabilised by Laponite Clay Particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5640-5646, 2000.
- 9- Shahin A. and Joshi, Y. M., Irreversible Aging Dynamics and Generic Phase Behavior of Aqueous Suspensions of Laponite, *Langmuir*, 26(6), 4219-4225, 2010.
- 10- Tanaka H., Meunier J. and Bonn D., Nonergodic States of Charged Colloidal Suspensions: Repulsive and Attractive Glasses and Gels, *Phy. Rev.*, 69, 31404-6, 2004.
- 11- Jabbari-Farouji S., Tanaka H., Wegdam G.H. and Bonn D., Multiple Nonergodic Disordered States in Laponite Suspensions: a Phase Diagram, *Phys. Rev.*, 78, 61405-10, 2008.
- 12- Jatav S. and Joshi Y.M., Chemical Stability of Laponite in Aqueous Media, *Appl. Clay Sci.*, 97, 72-77, 2014.
- 13- Dhavale T. P., Jatav S. and Joshi Y.M., Thermally Activated Asymmetric Structural Recovery in a Soft Glassy Nano-clay Suspension, *Soft Matter*, 9, 7751-7756, 2013.
- 14- Foruzanfar R., Aalaie J., Hamidian H. and Dehestani M., Stability and Rheological Behavior of Sulfonated Polyacrylamide/Laponite Nanoparticles Dispersions in Electrolyte Media, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 14, 41-54, 2017.
- 15- Ranka M., Brown P. and Hatton T. A., Responsive Stabilization of Nanoparticles for Extreme Salinity and High-temperature Reservoir Applications, *Appl. Mater. Interfaces.*, 7, 19651-19658, 2015.
- 16- Pooja D., Panyaram S., Kulhari H. Rachamalla S. S. and Sistla R., Xanthan Gum Stabilized Gold Nanoparticles: Characterization, Biocompatibility, Stability and Cytotoxicity, *Carb Poly.*, 110, 1-9, 2014.
- 17- Alkilany A.M., Yaseen A. I. B. and Kailani M. H., Synthesis of Monodispersed Gold Nanoparticles with Exceptional Colloidal Stability with Grafted Polyethylene Glycol-g-polyvinyl Alcohol, *J Nanomaterials* 2015, 712359-712368, 2015.
- 18- Logie J., Owen S. C., McLaughlin C. K. and Shoichet, M. S., PEG-graft Density Controls Polymeric Nanoparticle Micelle Stability, *Chem Mater.*, 26(9), 2847-2855, 2014.
- 19- Aguilar-Castillo B.A., Santos J. L., Luo H., Aguirre-Chagala Y. E., Palacios-Hernandez T. and Herrera-Alonso M., Nanoparticle Stability in Biologically Relevant Media: Influence of Polymer Architecture, *Soft Matter*, 11, 7296-7307, 2015.
- 20- Soliman M. G., Pelaz B., Parak W. J. and del Pino P, Phase Transfer and Polymer Coating Method for Improving the Stability of Metallic Nanoparticles for Biological Applications, *Chem Mater*, 27, 990-997, 2015.
- 21- Mourchid A., Le'colier E., Van Damme H. and Levitz, P., On Viscoelastic, Birefringent, and Swelling Properties of Laponite Clay Suspensions: Revisited Phase Diagram, *Langmuir*, 14, 4718-4723, 1998.
- 22- Kumar S., Aswal V.K. and Kohlbrecher J., Small-angle Neutron Scattering Study of Interplay of Attractive and Repulsive Interactions in Nanoparticle-polymer System, *Langmuir*, 32, 1450-1459, 2016.
- 23- Maurya N. K., and Mandal A., Studies on Behavior of Suspension of Silica Nanoparticle in Aqueous Polyacrylamide Solution for Application in Enhanced Oil

- Recovery, *J. Pet. Sci. Technol.*, 34(5), 429-436, 2016.
- 24- Zulian L., de Melo Marques F. A., Emilietri E., Roucco G. and Ruzicka B., Dual aging Behavior in a Clay-polymer Dispersion, *Soft Matter*, 10, 4513-4521, 2014.
- 25- Liu Y., zhu M., Liu X., Zhang W., Sun B., Chen Y., and Adler H. J. P., High Clay Content Nanocomposite Hydrogels with Surprising Mechanical Strength and Interesting Deswelling Kinetics, *Polymer*, 47, 1-5, 2006.
- 26- Ruzicka B., Zaccarelli E., Zulian L., Angelini R., Sztucki M., Moussaïd A., Narayanan T. and Sciortino F., Observation of Empty Liquids and Equilibrium Gels in a Colloidal Clay, *Nat. Mat. Let.*, 10, 56-60, 2011.
- 27- Mongondry P., Tassin J. F. and Nicolai T., Revised State Diagram of Laponite Dispersions, *J. Colloid Interface Sci.*, 283, 397-405, 2005.

Archive of SID