

واژه‌های کلیدی:

سامانه‌ی ذرات ترکیبی،
تعلیق غلیظ،
نیروهای DLVO،
برهم‌کنش بی‌ذره‌ای،
پتانسیل زتا

رئولوژی تعلیق‌های کلوییدی غلیظ

حمیدرضا حیدری*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

این مقاله به بیان مجموعه‌ای از روش‌های مختلف برای ارزیابی رئولوژی تعلیق‌های ذرات کلوییدی می‌پردازد و بین رفتار ماکروسکوپی ذره با برهم‌کنش میکروسکوپی بین‌ذره‌ای ارتباط برقرار می‌کند که شامل تنش تسلیم تعلیق و نیروهای DLVO مانند نیروهای واندروالس و دولایه‌ای الکتریکی است. همچنین درک درستی از پدیده‌های اساسی و وضعیت فعلی رئولوژی تعلیق کلوییدی فراهم و در مورد کاربرد، محدودیت‌ها و تغییرات آن برای انواع مختلف تعلیق‌های ذره‌ای غلیظ بحث می‌کند. این تعلیق‌های آبی از ذرات کلوییدی شامل پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های آن حاوی ذرات اکسیدفلزی یا خاک رس تشکیل شده‌اند. تحقیقات بسیاری در این زمینه انجام شده و دیدگاه‌های خاصی برای گسترش استفاده از رئولوژی تعلیق مورد بحث قرار گرفته است و تحول سامانه‌های تعلیق ذرات ساده به سامانه‌های تعلیق ذرات ترکیبی که ارتباط بیشتری با نیازهای صنعت کنونی و آینده دارند، هدف‌گذاری شده‌اند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.heidari@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

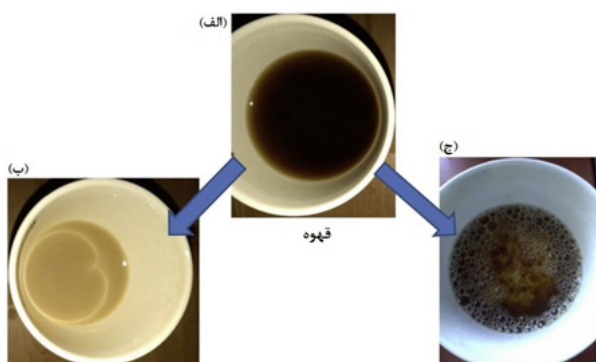
محصولات روزانه و صنعتی ما اغلب از ذرات کلوییدی با اندازه‌ی ۱ میکرون تا ۱۰ نانومتر از طریق روش‌های بالا به پایین (مانند خرد کردن و آسیاب کردن برای تولید پودرهای ریز) یا از طریق ترکیب‌بندی با روش‌های پایین به بالا (مانند سنتز ذرات کلوییدی) ساخته می‌شوند. این محصولات کلوییدی شامل تعلیق (مانند محلول آبی نشاسته)، امولسیون (امولسیون‌های روغن در آب مانند بستنی، شیر و امولسیون آب در روغن مانند سس مایونز، کره)، اسفنج‌ها (مانند اسفنج سفیده‌ی تخم‌مرغ)، قطرات روغن و پروتئین‌ها است. شکل ۱، طبقه‌بندی‌های رایج پراکنش‌ها یا تعلیق‌های کلویید صنایع غذایی را نشان می‌دهد [۱].

برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای میکروسکوپی و رفتارهای ماکروسکوپی تعلیق‌های کلوییدی مختلف را با استفاده از نظریه‌ها، روش‌های اختصاصی توسعه‌یافته و دانش در زمینه‌ی سطح مشترک می‌توان به‌خوبی درک کرد. به‌عنوان مثال یکی از مهم‌ترین ویژگی‌هایی مدنظر در تهیه‌ی تعلیق‌های کلوییدی غلیظ، پایداری ذرات با روش‌های مختلف است [۱،۲].

پایداری پراکنش یا انعقاد در تعلیق کلوییدی را می‌توان با استفاده از نظریه‌ی DLVO (Derjaguine-Landaue-Verwey-Overbeek) ارزیابی کرد [۱،۲]. ارزیابی پایداری و ناپایداری کلوییدی در بخش بعدی با جزئیات بیشتر توضیح داده خواهد شد.

تجمع ذرات منجر به رسوب و در نتیجه جدایش ذره-مایع با گذشت زمان می‌شود که مغایر با تعلیق کلوییدی پایدار است. عمر طولانی پایداری آن یکی از چالش‌های مهم است که هنوز حل نشده باقی‌مانده؛ بنابراین ویژگی مناسب تعلیق‌های کلوییدی، پراکنش خوب ذرات کلوییدی همراه با پایداری طولانی است [۲].

برهم‌کنش بین‌ذره‌ای، ساختار و بافت تعلیق کلوییدی صنایع غذایی و هم‌چنین رفتار ماکروسکوپی آن مانند غلیظ‌شوندگی

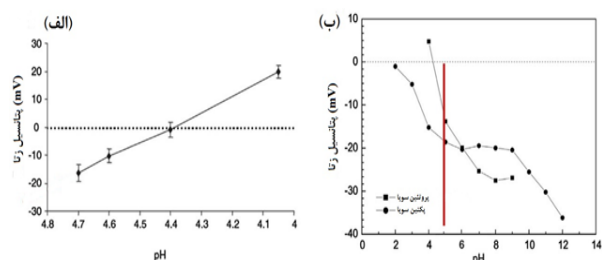


شکل ۲ تصاویر (الف) قهوه، (ب) قهوه با شیر گاو و (ج) قهوه با شیر سویا [۳].

و رقیق‌شوندگی را تحت برش تعیین می‌کند؛ بنابراین درک برهم‌کنش‌های میکروسکوپی و ارتباط آن با رفتار ماکروسکوپی، بخش مهمی از مشخصه و ترکیب‌بندی کلویید است [۲].

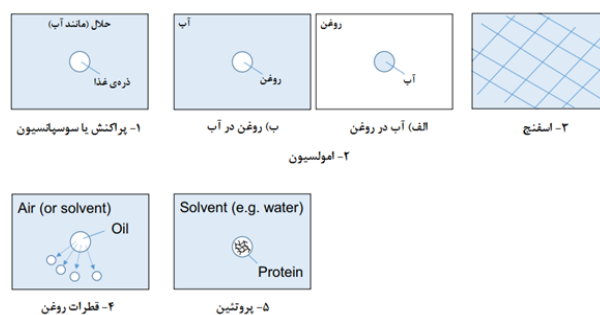
رایکوس [۳]، در مورد پایداری برخی از تعلیق‌ها یافت که به‌طور مثال شیر می‌تواند با استفاده از گرما یا تغییر محیط شیمیایی ناپایدار شود. قهوه همراه با شیر سویا می‌تواند توده‌های ضعیف تشکیل دهد، درحالی‌که قهوه همراه با شیر گاو پایدار خوبی ایجاد می‌کند (شکل ۲). این پدیده را می‌توان به تفاوت در بار سطحی ذرات پروتئین در شیرهای مختلف توضیح داد. شکل ۳ پتانسیل زتای این دو پروتئین شیر را به‌عنوان تابعی از pH نشان می‌دهد.

pH محلول قهوه حدود ۵/۱-۵ است که برای شیر گاو و شیر سویا، پتانسیل زتا به ترتیب 30 mV و 15 mV می‌دهد. پتانسیل زتای پروتئین‌ها در شیر سویا در محدوده‌ی pH قهوه به دلیل تأثیر بیشتر نیروی واندروالس، می‌تواند منجر به تجمع آن‌ها شود درحالی‌که برای پروتئین‌های شیر گاو در همان pH به دلیل تأثیر بیشتر نیروی دولایه‌ای الکتریکی، یکدیگر را دفع می‌کنند [۴،۵].



شکل ۳ پتانسیل زتا (الف) پروتئین شیر و (ب) پروتئین سویا و پکتین

سویا، به‌عنوان تابعی از pH [۴،۵].



شکل ۱ طبقه‌بندی رایج تعلیق‌های کلویید صنایع غذایی [۱].

واندروالس و دولایه‌ای الکتریکی یا $(V_T = V_{VDW} + V_{EDL})$ بالا و مثبت باشد (معمولاً ۱۵ kT)، ذرات یکدیگر را دفع می‌کنند. از سوی دیگر، اگر پتانسیل کل منفی باشد یا مقدار مثبت کوچکی باشد، ذرات یکدیگر را جذب می‌کنند (روابط ۱ و ۲). این نظریه‌ای ساده است که می‌تواند انعقاد یا پراکندگی ذرات را در بسیاری از سامانه‌های کلوئیدی مختلف توضیح دهد [۱۱].

$$V_{VDW} = -\frac{Aa}{12H} \quad (1)$$

$$V_{EDL} = \frac{\varepsilon a \xi^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H)]}{2} \quad (2)$$

$$\kappa = \left(\frac{2z^2 n_0 e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} \right)^{1/2} \quad (3)$$

که در آن A ثابت هاماکر (Hamaker Constant)، H فاصله‌ی بین ذرات، ε ثابت دی‌الکتریک محیط، ε_0 گذرده‌ی فضای آزاد، ξ پتانسیل زتا، k طول معکوس دبی‌هاکل (Debye-Huckel) در رابطه‌ی ۳ است که در آن n_0 غلظت تعداد یون‌ها، z ظرفیت یونی، e بار اولیه، T دمای مطلق و κ ثابت بولتزمن است.

دامنه‌ی نیروی واندروالس کوتاه [۱۲] و منشأ آن، برهم‌کنش‌های دوقطبی آنی بین اتم‌ها یا مولکول‌های ذرات هم‌جوار است. ماهیت این برهم‌کنش به‌دلیل همبستگی بین دو قطب برای به حداقل رساندن انرژی آن‌ها، به‌صورت جاذبه است [۱۳]. نیروی واندروالس معمولاً مستقل از شرایط تعلیق مانند pH و حضور ماده‌ی فعال‌سطحی یا پلیمر بوده، به اندازه‌ی ذرات و غلظت بالای الکترولیت بستگی دارد [۱۴].

نیروی دولایه‌ای الکتریکی ناشی از غلظت یون بین سطوح ذرات هم‌جوار به‌دلیل هم‌پوشانی دولایه‌ای تشکیل‌شده در اطراف سطح ذرات و در نتیجه افزایش فشار اسمزی و انرژی آزاد است. pH تعلیق می‌تواند پتانسیل زتا و در نتیجه نیروی دولایه‌ای الکتریکی را تغییر دهد. این نیرو در سامانه‌ای با ذرات همسان، به‌صورت دافعه است درحالی‌که بسته به علامت و بزرگی بارهای سطحی ذرات می‌تواند در سامانه با ذرات ناهمسان، به‌صورت دافعه یا جاذبه باشد [۱۴].

برای دو ذره‌ی همسان با شعاع a و با فاصله‌ی H از یکدیگر که در آن $H \ll a$ است، نیروی واندروالس (F_{VDW}) و نیروی دولایه‌ای الکتریکی (F_{EDL}) را می‌توان به‌ترتیب از روابط ۴ و ۵ به‌دست آورد [۱۴]:

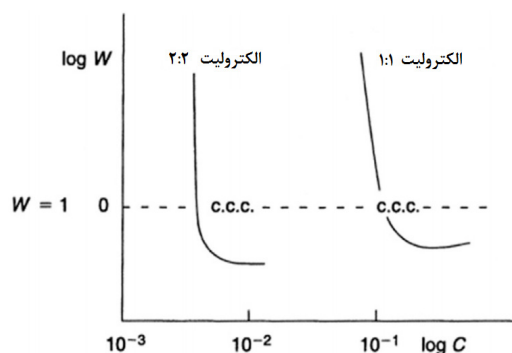
$$F_{VDW} = -\frac{A_H}{12H^2} \quad (4)$$

اخیراً روش‌های بسیاری برای مشخصه‌یابی ذرات کلوئیدی از جمله اندازه‌گیری ابعاد، میزان کدری، پتانسیل زتا و ترکیب این روش‌ها در دسترس است. از سوی دیگر، این روش‌ها اغلب به تعلیق رقیق نیاز دارند و ممکن است انعقاد را که به‌طور بالقوه اتفاق می‌افتد، نادیده بگیرند که باعث کاهش بازدهی فرایند در تعلیق‌های غلیظ می‌شود. با افزایش غلظت تعلیق، این انعقاد می‌تواند ناشی از افزایش برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای باشد که توسط بسیاری از محققین گزارش شده است [۶،۷]. همچنین اوسوکی و همکارانش [۸]، اثر غلظت‌های بالاتر ذرات جامد و اختلاط دو نوع از ذرات مختلف را بر تنش تسلیم برشی بررسی کردند که شاخص خوبی از برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای برای تشخیص نحوه‌ی انعقاد و پراکنش آن‌ها است. تحقیقات آن‌ها نشان داد که انعقاد ناهمگن ذرات ناهمسان به‌دلیل برهم‌کنش‌های قوی‌تر ذره در غلظت بالای جامد و pH قلیایی، بسیار بیشتر است و بنابراین تنش تسلیم تعلیق را افزایش می‌دهد.

توجه روزافزون فرایندهای صنعتی به سامانه‌های ذرات پیچیده از جمله تعلیق‌های کلوئید صنایع غذایی، باعث ارائه‌ی ترکیب‌بندی‌های تازه‌ای برای تهیه‌ی مواد غذایی تشکیل‌شده از اجزای مختلف شده تا مواد مغذی مورد نظر تأمین شود و این چالشی در تعلیق‌های غلیظ ایجاد می‌کند، زیرا با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان گفت که برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای بیشتر شده و بنابراین باید از تجمع ذرات اجتناب کرد [۹]. علاوه‌بر این، بسیاری از صنایع از جمله صنایع غذایی، در حال حاضر علاقه‌ی فزاینده‌ای به افزایش غلظت ذرات جامد برای دستیابی به عملکرد فرایندی بالاتر با مصرف آب کم‌تر دارند. از این رو، خواص و مشخصات دقیق پراکنش و انعقاد ذرات در تعلیق غلیظ، راه را برای رسیدن به چنین موفقیتی در بسیاری از فرایندهای صنعتی هموار می‌سازد [۱۰]. این مقاله عمدتاً دو مسیر مهم را برای تجزیه‌وتحلیل مسائل بالا با ارائه‌ی پدیده‌های اساسی مختلف معرفی می‌کند که شامل مجموعه‌ای از روش‌های علمی و مدل‌سازی است که برای ارتباط بین نیروهای DLVO و رنولوژی تعلیق، مشخصه‌یابی و درک برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای در تعلیق کلوئیدی غلیظ به‌کار می‌رود و در نتیجه اطلاعات مفیدی را در مورد رفتار تعلیق ذرات ارائه می‌دهد.

۲ نظریه‌ی DLVO و کاربرد آن برای ارزیابی سامانه‌های کلوئیدی

نظریه‌ی مشهور DLVO برای توصیف برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای، برابر پتانسیل واندروالس (V_{VDW}) و پتانسیل دولایه‌ای الکتریکی (V_{EDL}) است. اگر مقدار کل انرژی پتانسیل (مجموع پتانسیل‌های



شکل ۵ نسبت پایداری (W) به عنوان تابعی از غلظت ۱:۱ و ۲:۲ الکترولیت‌ها [۲۰].

حالت پایدار محاسبه کرد (رابطه ۷) [۱۹]:

$$k = \frac{8}{3\beta\eta} \left\{ 2r \int_0^{\infty} \frac{B(h)}{(2r+h)^2} \exp[\beta V(h)dh] \right\}^{-1} \quad (7)$$

که در آن η ویسکوزیته‌ی محلول، h فاصله بین سطوح ذرات، $B(h)$ تابع مقاومت هیدرودینامیکی تعریف شده در رابطه‌ی ۸ و $V(h)$ کل انرژی پتانسیل تعریف شده توسط نظریه‌ی DLVO است [۱۹]:

$$B(h) = \frac{6\left(\frac{h}{r}\right)^2 + 13\left(\frac{h}{r}\right) + 2}{6\left(\frac{h}{r}\right)^2 + 4\left(\frac{h}{r}\right)} \quad (8)$$

شکل ۵ نسبت پایداری را به صورت تابعی از غلظت و نوع الکترولیت نشان می‌دهد. تقاطع بین منحنی و $W=1$ در حالی که پایین‌تر از آستانه‌ی $W=1$ ، انعقاد سریع به دلیل سهم بیشتر جاذبه‌ی واندروالس رخ می‌دهد [۲۰].

برای پایداری مؤثر ذرات کلوییدی پراکنده یا امولسیون، چهار معیار لازم است [۲۱]:

(۱) جذب قوی؛

(۲) پوشش کامل سطح؛

(۳) تشکیل لایه‌ی پایدار ضخیم؛

(۴) تشکیل لایه‌ی پایدار باردار.

هیچ هموپلیمری نمی‌تواند تمام این چهار معیار را داشته باشد، در حالی که کوپلیمر قطعه‌ای متشکل از مقدار کمی از قطعات با خاصیت آب‌گریزی قوی و مقدار زیادی از قطعات با خاصیت آب‌گریزی ضعیف دارای این چهار معیار است [۲۱].

$$F_{EDL} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon\xi^2 \exp(-\kappa H)}{1 + \exp(-\kappa H)} \quad (5)$$

که روابط اصلی مورد استفاده برای ارتباط بین نیروهای DLVO و تنش تسلیم تعلیق هستند [۱۷-۱۵]. روش‌های پایداری‌سازی ذرات کلوییدی را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد [۱۸]:

(۱) تثبیت بار

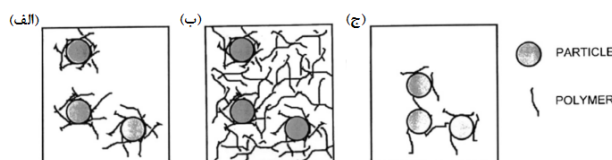
(۲) پایداری در اثر نیروهای تهی‌سازی توسط پلیمر

(۳) نیروی خارجی (مانند نیروهای مکانیکی و الکتریکی).

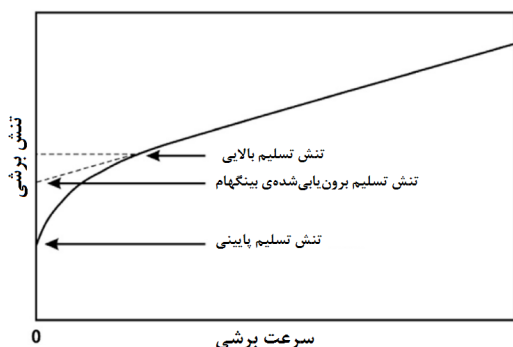
شکل ۴ نشان‌دهنده‌ی سه نوع مختلف پایداری‌سازی ذرات با استفاده از پلیمرها است. همان‌طور که می‌بینیم در شکل (۴-الف) با داشتن مقدار بهینه از غلظت کلویید آبی پلیمری، برهم‌کنشی قوی و مناسب بین پلیمر و قطره به وجود می‌آید و سرانجام لایه‌ی پلیمری در اطراف قطره برای پایداری فضایی آن شکل می‌گیرد. مطابق شکل (۴-ب) افزایش غلظت کلویید آبی، باعث تشکیل ژل در فاز آبی می‌شود و قطرات پوشیده‌شده توسط پلیمر در این شبکه‌ی ژل پلیمری بی‌حرکت می‌مانند که این منجر به افزایش پایداری و تشکیل ژل امولسیون می‌شود، اما از سوی دیگر کاهش غلظت کلویید آبی منجر به ناپایداری قطرات امولسیونی توسط پل‌زنی پلیمرها می‌شود (شکل ۴-ج). پایداری طولانی مدت تعلیق‌های کلوییدی در صنایع غذایی یکی از مهم‌ترین خواص و چالش‌هایی است که باید به‌درستی برای تهیه‌ی محصولات مطلوب مشخصه‌یابی و به کار گرفته شود. نسبت‌های پایداری را می‌توان توسط رابطه‌ی ۶ تعریف کرد [۱۹]:

$$W = k_{fast} / k \quad (6)$$

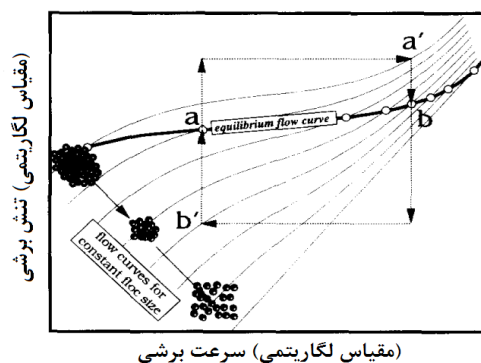
که در آن k_{fast} سرعت تجمع سریع برای K_{Cl} غلیظ بالاتر از 1 mol/L و pH در محدوده‌ی ۶-۱۱ است. ثابت سرعت تجمع (k) دو ذره‌ی کلوییدی کروی را می‌توان با حل رابطه‌ی نفوذ در



شکل ۴ اثرات جذب کلویید آبی پلیمری بر پایداری قطره‌ی کروی امولسیونی: (الف) سامانه‌ی پایدارشده‌ی فضایی، (ب) ژل امولسیونی و (ج) سامانه لخته‌شده توسط پل‌زنی پلیمرها [۱۸].



شکل ۷ نمودار سرعت برشی-تنش برشی نشان‌دهنده‌ی تنش تسلیم [۲۴].



شکل ۶ منحنی‌های جریان و ریزساختار تعلیق لخته‌شده [۲۳].

شکل منطبق می‌شود. حال وقتی اندازه‌ی لخته کاهش یابد، خط جریان به سمت پایین منتقل می‌شود و خاصیت رقیق‌برشی کاهش می‌یابد. هم‌چنین مطابق شکل اندازه‌ی لخته ثابت نیست و با افزایش میزان سرعت برشی یا تنش برشی، دوباره کاهش می‌یابد. چون ویسکوزیته با اندازه‌ی لخته کاهش می‌یابد، پس رفتار رقیق‌برشی دوتایی (Double Shear-thinning) خواهیم داشت. این رفتار به شدت رقیق‌برشی در لخته‌ی ایجاد شده، منجر به پدیدارشدن رفتار تیکسوتروپیک (رفتار رقیق‌برشی وابسته به زمان) در سامانه می‌شود که دارای تنش تسلیمی است که با کاهش سرعت برشی، به آرامی کاهش می‌یابد. تنش تسلیم، حداقل تنش لازم برای جریان یافتن ماده‌ی ویسکوالاستیک و بیانگر تعامل برهم‌کنش بین ذره‌ای در تعلیق است.

شکل ۷ رفتار سرعت برشی و تنش برشی را برای مواد دارای تنش تسلیم نشان می‌دهد [۲۳]. بسیاری از گزارش‌ها نشان دادند که تنش تسلیم به‌عنوان اصلی برای طراحی استفاده می‌شود. اگر اندازه‌گیری‌های تنش برشی بر حسب سرعت برشی در مقادیر پایین از سرعت برشی انجام شود، آنگاه می‌توان مقدار تنش تسلیم را مشخص کرد. اگرچه مشکلاتی در رسیدن به چنین سرعت‌های برشی پایین و لغزش همواره در هندسه‌ی استوانه‌های هم‌مرکز وجود دارد؛ بنابراین اغلب مقادیر حاصل از تنش برشی-سرعت برشی دارای خطاهای چشم‌گیری هستند.

۳-۱ اصول مهم در تعیین تنش تسلیم

اصول مهم، اطلاعات منحصربه‌فرد و مفیدی که محقق می‌تواند از منحنی‌های تنش تسلیم استخراج کند (مانند منحنی تنش تسلیم برحسب مربع پتانسیل زتا و غیره)، به شرح زیر مورد بحث قرار خواهند گرفت. علاوه بر این، نقاط قوت و ویژگی‌های منحصربه‌فرد اندازه‌گیری رنولوژیکی معرفی خواهند شد.

علاوه بر معیارهای فوق، حلالیت بالای زنجیر پایدار در محیط و حلال‌پوشی قوی توسط مولکول‌هایش نیز اثرگذار هستند. به عبارت دیگر، پارامتر برهم‌کنش فلوروی-هاگینز (χ) باید از $2/1$ کوچک‌تر باشد [۲۰].

۳ رنولوژی سامانه‌های کلوئیدی

رنولوژی تعلیق، بیانگر برهم‌کنش میکروسکوپی بین ذرات در یک تعلیق است و تغییر در رفتار ماکروسکوپی مانند افزایش در ویسکوزیته یا تنش تسلیم به دلیل همین برهم‌کنش‌های قوی ذرات است. تغییر در ویسکوزیته می‌تواند بر توانایی فرایند تعلیق ذرات و در نتیجه بازدهی آن تأثیر بگذارد. هرچه ویسکوزیته با رقیق کردن یک تعلیق کم‌تر شود، توانایی جابه‌جایی بیشتر خواهد شد و از سوی دیگر، افزایش غلظت ذره موجب افزایش برهم‌کنش ذرات و ویسکوزیته و در نتیجه کاهش قابلیت جابه‌جایی ذرات و بازده فرایند می‌شود. علاوه بر این، از اصلاح‌کننده‌ها می‌توان برای حفظ عملکرد مناسب فرایند در بسیاری از کاربردهای صنعتی از جمله معدن‌کاری و رنگرزی استفاده کرد [۲۲].

هنگامی که ذرات به‌صورت همگن در تعلیق پراکنده می‌شوند حتی در نرخ برش پایین، تنش برشی کمتری را از خود نشان می‌دهد که کنترل آسان آن را تضمین می‌کند. از سوی دیگر هنگامی که تعلیق از تجمع ذرات تشکیل می‌شود، تنش برشی افزایش می‌یابد و در نتیجه کنترل آن می‌تواند مشکل‌ساز باشد؛ مانند مصرف انرژی بالاتر برای اختلاط. شکل ۶ این تجمع را برحسب تغییر تنش برشی به‌عنوان تابعی از زمان اعمال نیروی برشی نمایش می‌دهد. مطابق شکل اگر ما فرض کنیم که در هر لخته ذرات به‌طور دائم به هم چسبیده‌اند، آنگاه منحنی جریان مانند اندازه و ثبات لخته بر خطوط نشان داده‌شده در

زمان (شکل ۹-ب) و رابطه‌ی ۹ به دست آورد [۲۴]:

$$T_m = \frac{\pi}{2} d^3 \left(\frac{l}{d} + \frac{1}{3} \right) \tau_y \quad (9)$$

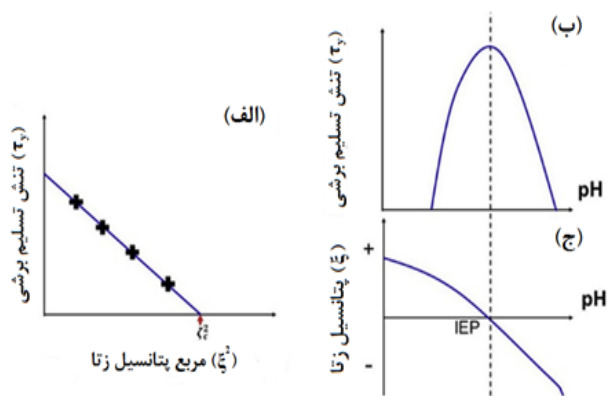
که در آن T_m مقدار گشتاور بیشینه برای نمونه‌ی تسلیم شده، d قطر پره و l ارتفاع آن است. این رابطه زمانی صادق است که حداقل اثرات انتهایی با مقدار بزرگی از (l/d) وجود داشته باشد.

۳-۲ چالش‌ها و تحقیقاتی در زمینه‌ی رئولوژی تعلیق سامانه‌های کلوئیدی

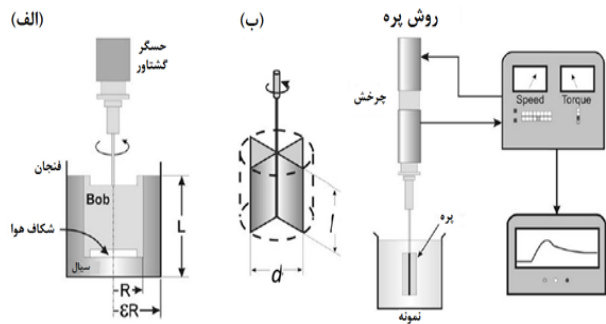
برای ارزیابی قابلیت اجرایی نظریه‌ی DLVO در سامانه‌ی تعلیق ذرات غلیظ، سنجش‌های رئولوژیکی می‌توانند منجر به تعیین نمودار تنش تسلیم برشی (τ_y) برحسب مربع پتانسیل زتا (ξ^2) شود. اگر برهم‌کنش‌های DLVO، برهم‌کنش غالب بین ذرات باشد، باید ارتباط خطی بین این دو مقدار که در زیر آمده است. (رابطه‌ی ۱۰)، وجود داشته باشد که نمودارهای آن در شکل (۱۰-الف) نشان داده شده‌اند [۲۵].

$$\tau_y = \tau_{y(max)} - k\xi^2 \quad (10)$$

که در آن τ_y تنش تسلیم برشی، $\tau_{y(max)}$ حداکثر مقدار تنش تسلیم برشی در نقطه‌ی ایزوالکتریک (به pH گفته می‌شود که در آن ذره‌ی مورد نظر بار الکتریکی سطحی خاصی نداشته باشد یا IEP) و k نیز ثابت است. همان‌طور که در شکل‌های (۱۰-ب) و (۱۰-ج) نشان داده شده، این ارتباط را می‌توان به صورت مشارکت قوی‌تر نیروی واندروالس بر ضعیف‌ترین



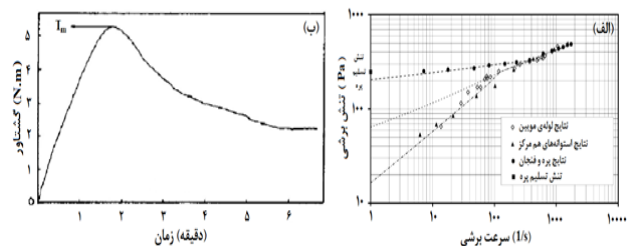
شکل ۱۰ رابطه‌ی بین تنش تسلیم برشی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک با پتانسیل زتا برای تعلیق ذرات معدنی باردار همگن: (الف) تنش تسلیم برشی برحسب مربع پتانسیل زتا، (ب) تنش تسلیم برشی برحسب pH و (ج) پتانسیل زتا برحسب pH [۱۲].



شکل ۸ الف) هندسه‌ی کوئت و ب) هندسه‌ی پره [۲۴].

شکل (۸-الف) هندسه‌ی کوئت (جریان آرام بین دو صفحه‌ی موازی که یکی ثابت و دیگری محرک است) متشکل از باب (بخش متحرک داخلی) و فنجان (بخش ثابت خارجی) را نشان می‌دهد. در فاصله‌ی بین این دو بخش، تعلیقی به‌عنوان نمونه قرار دارد و شکل (۸-ب) هندسه‌ی پره با چهار صفحه را نشان می‌دهد که وارد نمونه‌ای درون ظرف می‌شود.

با استفاده از هر دو هندسه، ابتدا می‌توان تنش برشی را به‌عنوان تابعی از سرعت برش ترسیم کرد. سپس این داده برون‌یابی شده از ناحیه‌ی خطی در سرعت‌های برشی بالا به محور که تنش تسلیم بینگهام نامیده می‌شود، می‌تواند با دیگر پارامترها تطبیق داده شود [۲۴]. شکل ۹ نشان می‌دهد که استفاده از هندسه‌های مختلف می‌تواند نتایج اندازه‌گیری رئولوژیکی متفاوتی داشته باشد؛ به‌ویژه در ناحیه‌ی سرعت برش پایین که برای تنش تسلیم مهم است. در حالی که در نرخ برش بالاتر بدون در نظر گرفتن هندسه اندازه‌گیری، می‌توان به نتایج مشابهی دست یافت [۲۴]. از طرف دیگر همان‌طور که در شکل (۹-الف) نشان داده شده است، هندسه‌های مختلف می‌توانند انحراف زیادی را در مقادیر تنش تسلیم ایجاد کنند و به‌طور خلاصه در هندسه‌ی پره، تنش تسلیم را می‌توان با استفاده از نمودار گشتاور برحسب



شکل ۹ الف) منحنی جریان برای نمونه‌ی خمیری اندازه‌گیری شده با هندسه‌های مختلف برای تعیین تنش تسلیم و ب) نمودار گشتاور بر حسب زمان برای هندسه‌ی پره [۲۴].

خوبی به‌دست آوردند، اما انحراف از مقادیر محاسبه‌شده نیز مشاهده شد. به عبارت دیگر، برخی از داده‌ها، خطی بودن بین تنش نرمال‌شده و مربع پتانسیل زتا را تأیید نکردند. به‌علاوه مقادیر H_R و H_A ($H_R = 1/9 - 7/0$ nm و $H_A = 1/4 - 2/4$ nm) در مقایسه با اندازه‌ی ذرات (کمتر از ۲-۱ درصد از اندازه‌ی ذرات $D_{50} = 300$ nm، بسیار کم است.

۴ تعلیق ذرات باردار غیرکروی (صفحه‌ای)

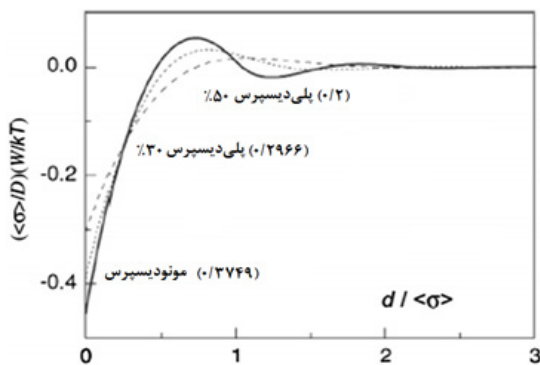
۴-۱ توزیع اندازه‌ی ذرات

در تعلیق‌های کلوییدی واقعی، باید خواص فیزیکی شامل توزیع اندازه‌ی ذرات وجود داشته باشد که معمولاً به آن چندتوزیعی گفته می‌شود و تأثیر آن بر خواص پراکنش ذرات کروی را می‌توان به شکل زیر توصیف کرد که توزیع شولتز نامیده می‌شود [۲۹]:

$$f(\sigma) = \frac{1}{\Gamma(z+1)} \left(\frac{1+z}{\sigma} \right)^{1+z} \sigma^2 \exp \left[\frac{-(z+1)\sigma}{\sigma} \right] \quad (14)$$

که در آن σ قطر متوسط است، درحالی‌که درجه‌ی چندتوزیعی به‌عنوان انحراف معیار $(z+1)^{-1/2}$ بیان می‌شود و $\infty = z$ مربوط به سامانه‌ی تک توزیعی است. سامانه‌ی تک توزیعی دارای ذرات هم‌اندازه و در نتیجه بار سطحی همسانی است و این منجر به افزایش میزان پایداری می‌شود. هم‌چنین با افزایش چندتوزیعی سامانه، خاصیت رقیق‌برشی در میزان کمتری از سرعت برشی اتفاق می‌افتد [۲۹].

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که افزایش چندتوزیعی ذره به‌دلیل کاهش اتلاف انرژی، باعث کاهش انرژی برهم‌کنش می‌شود. برای ذرات تک توزیع حتی با غلظت بالاتر، قله قابل‌توجهی



شکل ۱۱ اثر چندتوزیعی روی انرژی برهم‌کنش برحسب فاصله‌ی جدایش سطح به سطح [۲۹].

دفاعی الکترواستاتیک در IEP ($\xi=0$) بیان کرد. لیونگ و اونج [۱۶]، نیز ادعا کردند که مقدار تقاطع بین خط برون‌یابی شده و محور ξ^2 ، نشان‌دهنده مربع پتانسیل زتای بحرانی (ξ_c^2) است که بعد از این نقطه با افزایش میزان pH، تنش تسلیم روند کاهشی داشته و مقدار پتانسیل زتا منفی می‌شود.

مطابق رابطه‌ی ۱۱، تنش تسلیم متناسب با عکس مربع پتانسیل زتا است. براساس مدلی که در اصل توسط کاپور و همکاران [۲۶] توسعه داده شد، اسکالس و همکاران [۲۷] و جانسون و همکاران [۱۴] تنش تسلیم تعلیق (τ_y) را با نیروهای DLVO ترکیب کردند و رابطه‌ی زیر را به‌دست آوردند:

$$\tau_y = K_{struc} \left[\frac{A_H}{12H^2} - \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon\kappa\xi^2 \exp(-\kappa H)}{1 + \exp(-\kappa H)} \right] \quad (11)$$

که مربع عبارت‌های داخل براکت نشان‌دهنده‌ی میزان نیروهای واندروالس و دولایه‌ی الکتریکی است. K_{struc} مربوط به ساختار شبکه است که به اندازه‌ی ذره، کسر حجمی ذره و متوسط عدد کئوردیناسیون بستگی دارد؛ بنابراین ضعیف‌ترین دفاعی الکترواستاتیک در IEP، منجر به بیش‌ترین مقدار τ_y می‌شود.

هم‌چنین اسکالس و همکاران [۲۷]، تنش تسلیم نرمال‌شده (τ_N) را با فرض اینکه تمام مؤلفه‌های ساختاری در کسر حجمی داده‌شده (به جزء نیرو) ثابت هستند، پیشنهاد کردند (رابطه‌ی ۱۲). مدل آن‌ها برای سامانه‌ی تعلیق ذره ساده بدون در نظر گرفتن هیچ افزودنی، توسعه یافته و مقدار H به‌عنوان فاصله‌ی متوسط بین ذرات در نظر گرفته شده‌است:

$$\tau_N = \frac{\tau_y}{\tau_{y(max)}} = 1 - \left(\frac{24\pi\epsilon_0\epsilon\xi^2 H^2}{A(1 + \exp(\kappa H))} \right) \quad (12)$$

این مدل به‌خوبی نتایج تجربی آن‌ها را برای تعلیق ذرات زیر میکرونی آلومینا پیش‌بینی کرد و همان روند را در شکل ۱۰ برای $\tau_{y(max)}$ به‌دست آمده در IEP نشان داد.

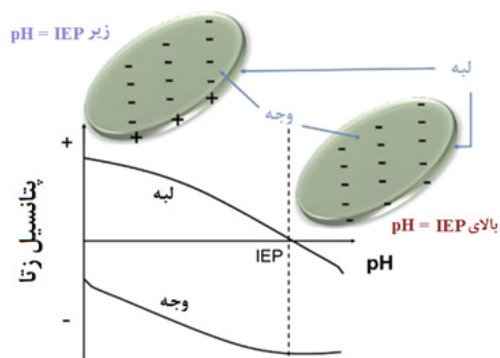
هاربور و همکارانش [۲۸]، رابطه‌ی ۱۲ را اصلاح کردند و با فرض اینکه فاصله‌ی کاری مؤثر برای برهم‌کنش واندروالسی (H_A) متفاوت از برهم‌کنش دولایه‌ی الکتریکی (H_R) است، به رابطه‌ی ۱۳ رسیدند:

$$\tau_N = \frac{\tau_y}{\tau_{y(max)}} = 1 - \left(\frac{24\pi\epsilon_0\epsilon\xi^2 H_A^2}{A(1 + \exp(\kappa H_R^2))} \right) \quad (13)$$

براساس این رابطه‌ی اصلاح‌شده، آن‌ها هم‌چنین داده‌های تجربی خود را با تغییر H_A و H_R تطابق دادند. اگرچه تطابق

۵ نتیجه‌گیری

اغلب محصولات مصرفی ما از ذرات کلوییدی شامل تعلیق، امولسیون و غیره تشکیل شده‌اند که این مقاله به بیان پایداری و انعقاد، نیروها، برهم‌کنش میکروسکوپی ذرات و رفتار ماکروسکوپی تعلیق‌ها پرداخته است. در ادامه، نظریه‌ی DLVO برای ارزیابی برهم‌کنش بین ذره‌ای در سامانه‌های کلوییدی و پایداری آن‌ها معرفی شد که از مجموع پتانسیل‌های واندروالس (جاذبه) و دولایه‌ای الکتریکی (دافعه) به دست می‌آید. عوامل مختلفی از جمله بار سطحی ذرات، پتانسیل زتا، pH محیط و غیره می‌توانند بر پایداری یا انعقاد تعلیق اثرگذار باشند که این به نیروی واندروالس و دولایه‌ای الکتریکی بستگی دارد و نتایج تحقیقات نشان داد که افزایش غلظت تعلیق به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های بین ذره‌ای، باعث افزایش انعقاد می‌شود. ذرات کلوییدی به‌طورکلی به سه روش تثبیت بار، اثر نیروهای تهی‌سازی توسط پلیمر و نیروی خارجی می‌توانند پایدار شوند که در روش دوم بسته به غلظت محیط کلوییدی، می‌توانند پایدار یا منعقد شوند. هنگامی‌که تعلیق از تجمع ذرات تشکیل شود، تنش برشی به شدت افزایش می‌یابد و ماده می‌تواند رفتار تیکسوتروپیک از خود نشان دهد که دارای تنش تسلیم است. نتایج نشان داد که مقدار این تنش تسلیم برای هندسه‌های مختلف، در سرعت‌های برشی پایین نتایج غیرمشابه و در سرعت‌های برشی بالا نتایج مشابهی خواهد داشت. با استفاده از سنجش‌های رئولوژیکی در سامانه‌ی تعلیق ذرات غلیظ و به شرط غالب بودن برهم‌کنش‌های DLVO می‌توان نشان داد که منفی شدن پتانسیل زتا باعث کاهش تنش تسلیم سامانه می‌شود. سامانه‌ی تک توزیع دارای ذرات هم‌اندازه و در نتیجه بار سطحی همسانی است و این منجر به افزایش میزان پایداری می‌شود و خاصیت رقیق‌برشی در میزان بیشتری از سرعت برشی اتفاق می‌افتد. ذرات غیرکروی به دلیل داشتن اختلاف بار روی سطوح خود، می‌توانند تنش تسلیم و نیروهای کلوییدی متفاوتی نسبت به ذرات کروی داشته باشند.



شکل ۱۲ منحنی‌های پتانسیل زتای لبه و وجه ذره‌ی خاک رس برحسب pH محلول. خطوط روی ذرات نشان‌دهنده‌ی نوع بار (منفی یا مثبت) است که در زیر و بالای IEP روی لبه و وجه حمل می‌شود [۱۲].

وجود دارد که نشان‌دهنده‌ی برهم‌کنش ذره در سامانه است. تحقیقات اوتسوکی [۱۲] نشان داد که اختلاف‌هایی در تنش تسلیم و نیروهای DLVO در سامانه‌های تعلیق ذرات همسان کروی و غیرکروی وجود دارد. شکل (۱۲) نشان می‌دهد که ناهمگونی بار پتانسیل می‌تواند بین وجه و لبه‌ی ذره‌ی خاک رس در pH قلیایی قرار بگیرد که تعیین جدایش این بار سطحی می‌تواند عمل چالش‌برانگیزی برای ارائه‌ی مدلی که بیان‌کننده‌ی رفتار تعلیق‌های مختلف ذرات خاک رس است، محسوب شود. مطابق شکل هنگامی‌که وجه ذره‌ی خاک رس دارای بار منفی باشد، بار الکتریکی لبه‌ی آن در زیر و بالای IEP به ترتیب منفی و مثبت می‌شود. بر اساس مفهوم پتانسیل زتای وجه و لبه‌ی ذره‌ی خاک رس، می‌تون فرض کرد که در زیر IEP، نیروی جاذبه وجه-لبه و در بالای IEP نیروی دافعه لبه-لبه وجود دارد [۱۲]. یان و همکارانش [۳۰]، اختلاف بین IEP تعلیق ذره‌ی تالک را که توسط اندازه‌گیری پتانسیل زتای تعلیق بالک و pH تعیین شد، گزارش کردند و بیشترین مقدار تنش تسلیم را نشان دادند که متفاوت از سامانه‌های تعلیق ذرات کروی بود و این به دلیل اختلاف بار در سطوح ذره و به وجود آمدن نیروهای کلوییدی متفاوت است.

مراجع

- Dickinson E., Food Colloids Research :Historical Perspective and Outlook, *Advances in Colloid and Interface Science*, 165, 7-13, **2011**.
- Dickinson E., and Euston S.R., Monte Carlo Simulation of Colloidal Systems, *Advances in Colloid and Interface Science*, 42, 89-148, **1992**.
- Raikos V., Effect of Heat Treatment on Milk Protein Functionality at Emulsion Interfaces: A Review, *Food Hydrocolloids*, 24, 259-265, **2010**.
- Sejersen M.T., Salomonsen T., Ipsen R., Clark R., Rolin C. and Engelsen, S.B., Zeta Potential of Pectin-stabilised Casein Aggregates in Acidified Milk Drinks, *International Dairy Journal*, 17, 302-307, **2007**.
- Kongsin J., Gamonpilas C., Methacanon P., Panya A. and Goh S.M., On the Stabilisation of Calcium-fortified Acidified Soy Milks by Pomelo Pectin, *Food Hydrocolloids*, 50, 128-136, **2015**.
- Hunter R.J. and Nicol S.K., The Dependence of Plastic Flow Behavior of Clay Suspensions on Surface Properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 28, 250-259, **1968**.
- Russel W.B., Formulation and Processing of Colloidal Dispersions, MRS Online Proceedings Library (OPL), London, **1989**.
- Otsuki A., Barry S. and Fornasiero D., Rheological Studies of Nickel Oxide and Quartz/hematite Mixture Systems, *Advanced Powder Technology*, 22, 471-475, **2011**.
- Yaghmur A., De Campo L., Aserin A., Garti N. and Glatter O., Structural Characterization of Five-component Food Grade Oil-in-water Nonionic Microemulsions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 1524-1533, **2004**.
- Franks G.V., Innovative Applications of Controlled Particle Interactions, *Chemical Engineering Research and Design*, 83, 937-946, **2005**.
- Diao M., Taran E., Mahler S. and Nguyen A.V., A Concise Review of Nanoscopic Aspects of Bioleaching Bacteria-mineral Interactions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 212, 45-63, **2014**.
- Otsuki A., Coupling Colloidal Forces with Yield Stress of Charged Inorganic Particle Suspension: A Review, *Electrophoresis*, 39, 690-701, **2018**.
- Israelachvili J.N., Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, London, **2015**.
- Johnson S.B., Franks G.V., Scales P.J., Boger D.V. and Healy T.W., Surface Chemistry-Rheology Relationships in Concentrated Mineral Suspensions, *International Journal of Mineral Processing*, 58, 267-304, **2000**.
- Ong B.C. and Leong Y.K., Yield Stress of Oxide Dispersions-intermolecular Forces of Adsorbed Small Ionic Additives and Particle Surface Roughness, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90, 1484-1493, **2012**.
- Leong Y.K. and Ong B.C., Critical Zeta Potential and the Hamaker Constant of Oxides in Water, *Powder Technology*, 134, 249-254, **2003**.
- Flatt R.J. and Bowen P., Yodel: a Yield Stress Model for Suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 1244-1256, **2006**.
- Dickinson E., Hydrocolloids at Interfaces and the Influence on the Properties of Dispersed Systems, *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39, **2003**.
- Kobayashi M., Skarba M., Galletto P., Cakara D. and Borkovec M., Effects of Heat Treatment on the Aggregation and Charging of Stöber-type Silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 139-147, **2005**.
- Tadros T., General Principles of Colloid Stability and the Role of Surface Forces, *Colloid Stability*, 1, 1-22, **2007**.
- Dickinson E., Hydrocolloids at Interfaces and the Influence on the Properties of Dispersed Systems, *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39, **2003**.
- Chan S.Y., Choo W.S., Young D.J. and Loh X.J., Pectin as a Rheology Modifier: Origin, Structure, Commercial Production and Rheology, *Carbohydrate Polymers*, 161, 118-139, **2017**.
- Barnes H.A., Thixotropy-A Review, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70, 1-33, **1997**.
- Boger D.V., Rheology and the Resource Industries, *Chemical Engineering Science*, 64, 4525-4536, **2009**.
- Firth B.A., Flow Properties of Coagulated Colloidal Suspensions: II. Experimental Properties of the Flow Curve Parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 57, 257-265, **1976**.
- Kapur P.C., Scales P.J., Boger D.V. and Healy T.W., Yield Stress of Suspensions Loaded With Size Distributed Particles, *AIChE Journal*, 43, 1171-1179, **1997**.
- Scales P.J., Johnson S.B., Healy T.W. and Kapur P.C., Shear Yield Stress of Partially Flocculated Colloidal Suspensions, *AIChE Journal*, 44, 538-544, **1998**.
- Harbour P.J., Dixon D.R. and Scales P.J., The Role of Nat-

ural Organic Matter in Suspension Stability: 2. Modelling of Particle-particle Interaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 295, 67-74, **2007**.

29. Dickinson E., Structuring of Colloidal Particles at Interfaces and the Relationship to Food Emulsion and Foam Stabili-

ty, *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, 38-45, **2015**.

30. Yan L., Masliyah J.H. and Xu Z., 2013. Understanding Suspension Rheology of Anisotropically-charged Platy Minerals from Direct Interaction Force Measurement Using AFM. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18, pp.149-156, **2013**.